



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554020_0072



Infrarotspektroskopische Untersuchungen der
Adsorption von Äthanol und tert. Butanol an
Aluminiumoxid.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von Einhard Reiß

München 1967

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 12. 1967

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1965 bis Juli 1967 am Institut für physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. Schwab danke ich sehr herzlich für wertvolle Anregungen und die Überlassung des Arbeitsplatzes.

Herrn Dr.H. Knözinger schulde ich für die zahlreichen Ratschläge, Diskussionen und die wertvolle Unterstützung in allen Schwierigkeiten ganz besonderen Dank.

Inhaltsverzeichnis.

I.	Problemstellung.	1
II.	Apparatur.	2
	1. Die Küvette.	3
	2. Die Verdampfungsanlage.	6
III.	Experimenteller Teil.	7
	1. Reinigen der Apparatur.	7
	2. Sintern des Aluminiumoxids.	7
	3. Adsorption.	10
	4. Desorption.	10
	5. Aufnahme der Spektren.	10
	6. Die verwendeten Substanzen.	12
IV.	Ergebnisse und Diskussion.	13
	1. Wasseradsorption.	13
	2. Ätheradsorption.	24
	3. Äthanoladsorption.	30
	4. Adsorption von tert. Butanol.	44
	5. Adsorption von Isobutylen.	51
V.	Beziehungen zu kinetisch katalytischen Untersuchungen.	52
VI.	Zusammenfassung.	56
VII.	Literaturverzeichnis.	57

I. Problemstellung.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit infrarotspektroskopischen Untersuchungen der adsorbierten Phase, durch welche die reaktionskinetischen Arbeiten (1,2,3,4,5) über die Alkoholdehydratisierung an γ -Aluminiumoxid ergänzt werden sollen. Die Infrarotspektroskopie gestattet eine direkte Beobachtung der adsorbierten Phase und ermöglicht somit eine Feststellung möglicher Zwischenverbindungen endlicher Lebensdauer und eine Analyse der Chemisorptionsstruktur.

Die katalytische Dehydratisierungsreaktion von Alkoholen an Aluminiumoxid kann als Olefinbildung oder als Ätherbildung ablaufen, wobei mit steigender Reaktionstemperatur die Ätherbildung von der Olefinbildung abgelöst wird (2). Als Beispiel der ätherbildenden Alkohole wurde Äthanol, als Beispiel der olefinbildenden tert. Butanol ausgewählt. Von Knözinger (3) wurde ein Reaktionsablauf postuliert, der als Reaktionspartner bei der Ätherbildung ein über zwei gewinkelte Wasserstoffbrücken adsorbiertes Äthanolmolekül und eine Alkoholatgruppe in einer alkoxidartigen Chemisorptionsverbindung vorsieht. Von der Olefinbildung wird dagegen angenommen, daß sie lediglich durch Umorientierung innerhalb eines über zwei

gewinkelte Wasserstoffbrücken adsorbierten Moleküls verläuft (3). Das Auftreten einer Oberflächenverbindung mit Alkoholatstruktur bei der Adsorption von Äthanol an Aluminiumoxid konnte mit Hilfe infrarotspektroskopischer Methoden von anderen Autoren (7,8,9,10,11) bereits nachgewiesen werden.

Es ergibt sich eine Begründung für die Richtung des Reaktionsablaufs (Ätherbildung oder Olefinbildung) insofern, als das Auftreten einer Alkoxid-Oberflächenverbindung als Zwischenverbindung in der Reaktion für die Ätherbildung notwendig zu sein scheint (3). Demnach ist zu erwarten, daß bei der Adsorption von tert. Butanol keine alkoxidartige Oberflächenverbindung infrarotspektroskopisch gefunden werden kann.

Die Forderung nach der Zweipunktadsorption für Äthanol und tert. Butanol führt dazu, daß der Substratdruck in der Geschwindigkeitsgleichung unter einer Wurzel erscheint (3):

$$(I) \quad \frac{r_o}{r} = 1 + \frac{b p_w}{\sqrt{p_A}}$$

Diese Gleichung konnte durch kinetische Messungen empirisch ermittelt werden. Die Zweipunktadsorption kann als Adsorption eines Alkoholmoleküls über zwei geknickte Wasserstoffbrücken gedeutet werden, wobei je ein Sauerstoffion und eine Hydroxylgruppe der Oberfläche die Adsorptionszentren darstellen (1,3). Vorwiegend Überlegungen über die sterischen Möglichkeiten der Adsorptionsstrukturen führen zu dem Schluß, daß zwei solche gewinkelte Wasserstoffbrücken bei der Adsorption von Äthanol und tert. Butanol gegenüber nur einer, jedoch linearen Wasserstoffbrücke bevorzugt sein müssen (1).

Die hier kurz dargelegten Hypothesen über den Reaktionsablauf sollen nun durch eine infrarotspektroskopische Analyse des Adsorbats erhärtet werden.

II. Apparatur.

1. Die Küvette.

Bei der Konstruktion einer Küvette, die speziell der Untersuchung der Chemisorption dienen sollte, waren folgende Punkte besonders zu beachten:

a, Das Adsorbens war ein pulverförmiges Aluminiumoxid. Infolge der starken Streuung der Energie an den Festkörperbegrenzungsflächen ist die Durchlässigkeit für Infrarotstrahlen nur mehr sehr gering. Durch Verkleinerung der Korngröße oder durch Verwendung äußerst dünner Schichten kann versucht werden, die Streuung in vernünftigen Grenzen zu halten. Da ein bestimmtes Oxid gegebener Korngröße vorlag, mußte hier der zweite Weg eingeschlagen werden. Natürlich war bei der Bestimmung des günstigsten Wertes der pro Flächeneinheit durchstrahlten Menge zu berücksichtigen, daß eine Verringerung dieser Menge gleichzeitig eine Verminderung der Zahl der Adsorptionszentren mit sich bringt. Diese Bestimmung konnte experimentell ohne weiteres durchgeführt werden, wenn es gelang, den Probenraum der Küvette so zu gestalten, daß die Schichtdicke der Proben (das ist dann auch die pro Flächeneinheit durchstrahlte Menge) ohne großen experimentellen Aufwand variiert werden konnte.

b, Um die Struktur des irreversibel adsorbierten Substratanteils bestimmen zu können, mußte die Küvette evakuierbar sein.

c, Um die Adsorption von unerwünschten Dämpfen, zum Beispiel Wasserdampf aus der Luft, zu verhindern, sollte nach Möglichkeit die gesamte Vorbehandlung der Proben, wie Sintern, Adsorption und Desorption, innerhalb eines in sich geschlossenen, mit dem Probenraum der Küvette zusammenhängenden, evakuierbaren Raumes erfolgen.

d, Besondere Aufmerksamkeit mußte der Temperaturabhängigkeit bestimmter Schwingungsbanden gelten, wie zum Beispiel der OH-Valenzschwingungsbande, welche durch die Adsorption über Wasserstoffbrücken stark beeinflusst wird. Außerdem war eine direkte Beobachtung der Chemisorptionsverbindung gerade bei höheren Adsorptionstemperaturen erwünscht. Deshalb mußte die Küvette

beheizbar sein.

e, Das bei der Bestimmung der Struktur adsorbierter Moleküle störende Dampfspektrum des Substrats sollte nach Möglichkeit ausgeschaltet werden, und zwar durch einen möglichst kurzen Strahlenweg innerhalb der Küvette.

Nach dem oben dargelegten Konzept wurde nun der Bau der Küvette vorgenommen (Abb.1). Die Küvette wurde in Messing gearbeitet. Ihre Platinierung sorgte für Inaktivität gegenüber den verwendeten Substanzen. Das Fenstermaterial Silberchlorid erwies sich als elastisch genug, um die ungleiche thermische Ausdehnung von Metall und Fenster der Küvette aufzufangen. Somit war ein vakuumdichtes und temperaturbeständiges Verkitten der Fenster mit der Küvette möglich. Als Kitt wurde Isamet 8N der Firma Isarchemie benützt. (Dieser Kitt ist bis ca. 180°C temperaturbeständig.) Das im Strahlengang dem Nernststift zugewandte Fenster wurde an seiner Außenseite mit einer dünnen Silbersulfidschicht überzogen. Diese Schicht hielt die kurzwellige Strahlung vom lichtempfindlichen Silberchlorid weitgehend ab, während die Durchlässigkeit dieses Fensters für Strahlung aus dem infraroten Bereich nur um ca. 5% sank (von 77,5% auf 72%). Die Durchlässigkeit der beiden Fenster war im neuen Zustand 54%, wurde aber im Verlauf einiger Zeit durch verschiedene Einflüsse (Licht, Verkratzen u.a.) wesentlich geringer. Der Raum zwischen den Küvettenfenstern wurde von den Proben vollständig ausgefüllt. Dadurch konnte die Schichtdicke der Proben und damit die pro Flächeneinheit durchstrahlte Menge durch eine Änderung des Abstandes der beiden Fenster variiert werden. Außerdem war hierdurch der unter e, geforderte kurze Strahlungsweg innerhalb der Küvette gewährleistet, da die Schichtdicke nie mehr als 2 mm betrug. Andererseits beschränkte die Temperaturbeständigkeit des Kittes bis nur 180°C die maximale Arbeitstemperatur der Küvette, da die Fenster gleichzeitig die Begrenzung des Probenraumes darstellten. Zur Änderung des Fensterabstandes konnte ein Fenster parallel zum Strahlengang bewegt werden. Eine Abdichtung des beweglichen Teils der Küvette nach Art einer Stopfbuchsichtung ermöglichte eine Variierung der

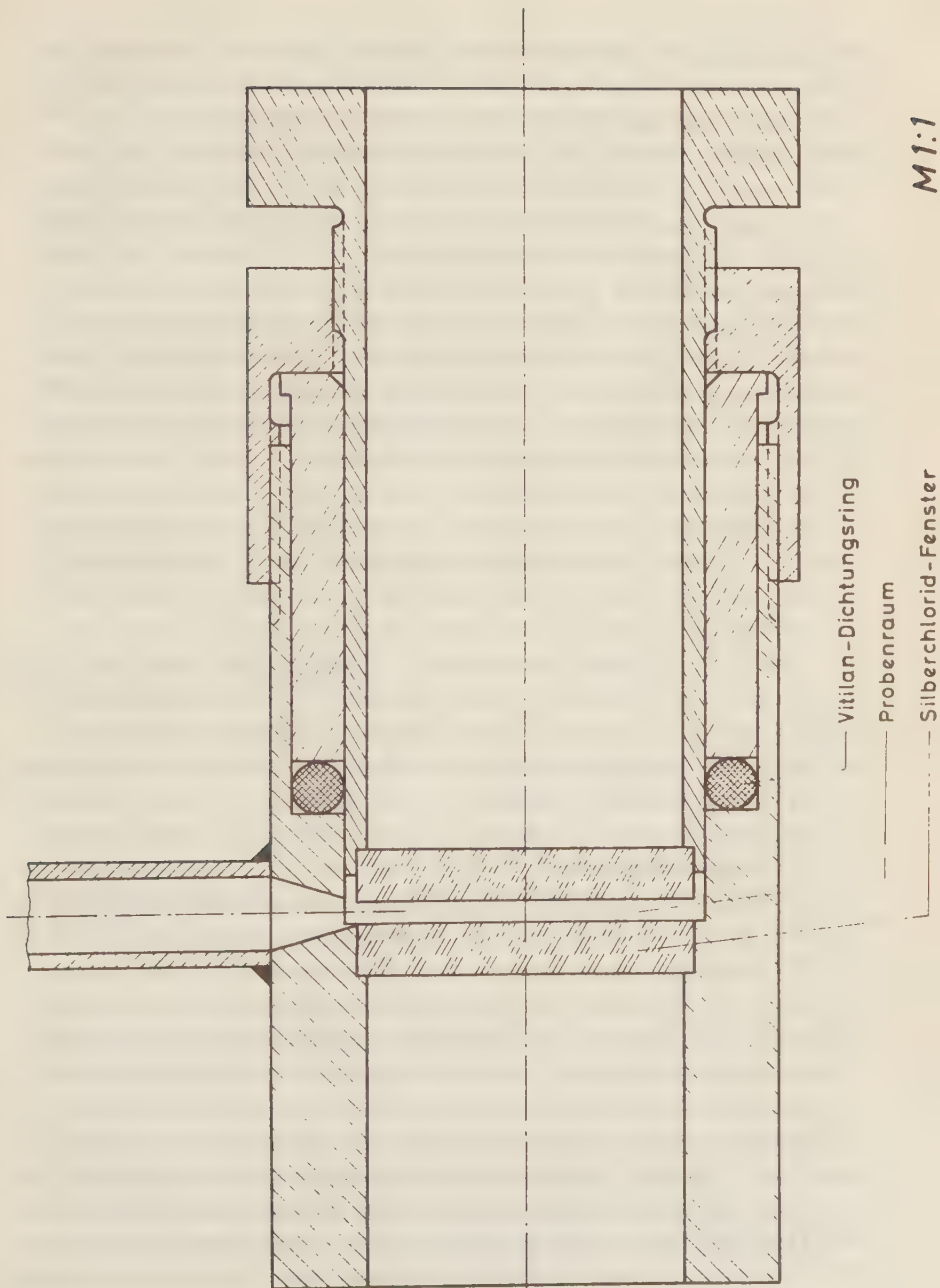


Abb. 1 Die Küvette.

Schichtdicke ohne Belüftung der Küvette. Die Dichtung, ein Rundschnurring 35X45X5 der Firma Leybold, bestand aus temperaturfestem Vitilan. Ein weiterer Vorteil dieses Aufbaus der Küvette bestand darin, daß sie zur Reinigung leicht zerlegt werden konnte. Das Leerspektrum der Küvette war frei von Banden.

Die Heizung der Küvette bestand aus einer Asbestheizschnur, die gleichmäßig über den gesamten Küvettenkörper gewickelt war. Durch die spezielle Form der Küvette wurde erreicht, daß die Temperatur innerhalb des Probenraumes der Temperatur an der Außenseite der Fenster gleich war. Nach experimenteller Überprüfung und Bestätigung dieser Temperaturgleichheit konnte für die weiteren Versuche die Küvettentemperatur an der Außenseite der Fenster gemessen werden. Zur Temperaturmessung diente ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement.

Ein einseitig zugeschmolzenes Quarzrohr konnte an seinem offenen Ende durch eine Quetschverbindung (NW 10, von Leybold) direkt senkrecht über dem Probenraum an die Küvette angeschlossen werden. Über dieses Quarzrohr ($\varnothing$ außen 9 mm) konnte ein mit einer Heizwicklung versehenes Pythagorasrohr geschoben werden. In dem Quarzrohr wurden die Proben bei hohen Temperaturen ausgeheizt; außerdem konnte dort bei Temperaturen, die die maximale Arbeitstemperatur der Küvette überschritten, adsorbiert, bzw. desorbiert werden.

2. Die Verdampfungsanlage.

Ein Vorschweißflansch am Verbindungsrohr Quarzrohr - Küvette stellte die Verbindung mit dem Pumpstand her. Zum Aufbau der Vakuumapparatur wurden Leybold-Hochvakuumteile der Nennweite 10 benützt. Alle Dichtungen an den beheizbaren Stellen bestanden aus temperaturbeständigem Vitilan. An den Vorschweißflansch der Küvette war ein Federungskörper mit anschließendem Membraneckventil angeflanscht. Das daran anschließende T-Stück führte über eine Quetschverbindung zum Vorratsgefäß und stellte andererseits über ein weiteres Membraneckventil auch die Verbindung mit der Pumpe her. Das Verdampfungs- oder Vorratsgefäß, ein doppelwandiges Glasgefäß mit Schliff (NS 14,5) für ein Thermometer, konnte durch einen Hahn verschlossen werden.

Die Temperatur im Vorratsgefäß, die für den jeweils gewünschten Dampfdruck erforderlich war, wurde mit Hilfe eines Umlaufthermostaten eingestellt.

In einen weiteren Schliff (NS 7,5) zwischen Hahn und Quetschverbindung konnte die Druckmeßröhre, eine Thermotronröhre der Firma Leybold eingeführt werden. Die Druckmessung erfolgte durch ein Thermotron- Wärmeleitfähigkeitsmanometer (Meßbereich 1 bis 10^{-3} Torr). Vom Vorratsgefäß an bis zur Küvette wurden alle Teile und Zuleitungen der Vakuumanlage mit Hilfe einer in einen Silikonschlauch eingezogenen Heizspirale umwickelt. Diese Beheizung verhinderte eine Kondensation des Substrats in diesen Teilen. Ein Tombakschlauch mit angeflanschem Membraneckventil, zu welchem ein Dosierventil parallel geschaltet war, bildete den Abschluß der Apparatur unmittelbar vor der Pumpe. Die Pumpe war eine zweistufige Drehschieberpumpe.

Somit stand eine Küvette zur Verfügung, die den in a, bis e, aufgeführten Forderungen weitgehend entsprach.

III. Experimenteller Teil.

1. Reinigen der Apparatur.

Vor jedem Experiment wurde die Küvette einschließlich Verdampfungsanlage gereinigt und im beheizten Zustand mehrere Stunden evakuiert. Sodann wurde nach Wiedererkalten der Anlage deren Leckrate bestimmt. Die Leckrate betrug im Durchschnitt $0,5 \cdot 10^{-5}$ Torr·l/sek. Als Endvakuum wurde durchschnittlich $2,5 \cdot 10^{-2}$ Torr erreicht.

2. Sintern des Aluminiumoxids.

Zu diesem Zweck ließ sich Teil A der Apparatur (siehe Abb.2) bei gelöstem Flansch F_1 um 180° drehen; das mit Aluminiumoxid gefüllte Quarzrohr lag dann unterhalb der Küvette. Der Heizstrom des Ofens wurde durch einen Regeltransformator stufenweise auf die erforderliche Stromstärke gebracht. Die Temperatur während des Sinterns konnte mit einem von unten in den Ofen eingeführten Kupfer-Konstantan-Thermoelement kontrolliert

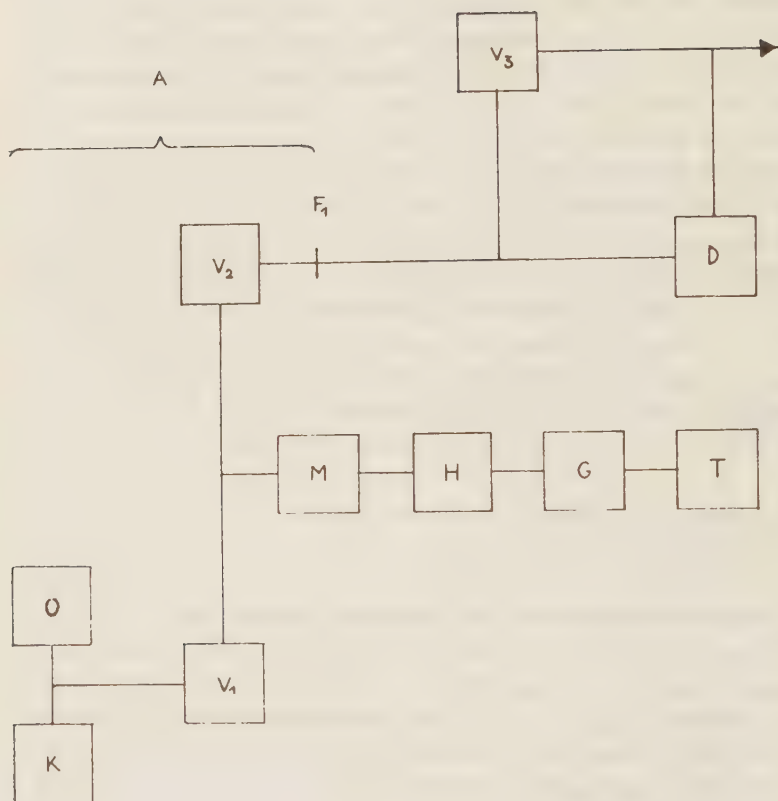


Abb.2 Gesamte Anlage:

V_1 , V_2 und V_3 Membraneckventile, H Hahn, G Vorratsgefäß
 D Dosierventil, T Thermostat, M Vakuummeßgerät, O Ofen,
 K Küvette, F_1 Verbindungsflansch.

werden. Um ein Niederschlagen von Wasserdampf in der Küvette und in der übrigen Anlage zu verhindern, wurden diese Teile ebenfalls beheizt. Außerdem wurde aus demselben Grund die Pumpe bereits in Betrieb gesetzt, bevor noch die Endtemperatur im Ofen erreicht war. Der Hahn H vor dem Vorratsgefäß G war geschlossen, die Ventile V_1 , V_2 (Abb.2) geöffnet. Das Ventil V_3 blieb zunächst geschlossen, sodaß allein über das Dosierventil D (Abb.2) evakuiert wurde. Ein langsames Öffnen dieses Regelventils konnte so verhindern, daß Aluminiumoxid bei den ziemlich heftig verlaufenden Desorptionsvorgängen in die Apparatur gesaugt wurde. Vorversuche hatten gezeigt, daß ohne zwischengeschaltetes Regelventil das Oxid beim Einschalten der Pumpe sofort vollständig mitgerissen wurde. Wie schnell das Dosierventil zu öffnen war, hing von der jeweiligen Desorptionstemperatur ab. Beim Entwässern des Aluminiumoxids bei 780°C durfte das Dosierventil keinesfalls bereits vor Erreichen der Endtemperatur vollständig geöffnet sein. Die günstigste Methode war, das Regelventil bei jedem Schritt immer nur so weit zu öffnen, daß der Druck, der am Thermotron abgelesen wurde, nicht zu stark abfiel. Ein zu großer plötzlicher Druckabfall in der Apparatur verursachte ein Absaugen von Aluminiumoxid. Die Beobachtung des Oxids während des Evakuierens konnte deshalb durch eine Beobachtung des Druckes am Thermotron ersetzt werden. Kurze Zeit nach vollständigem Öffnen des Dosierventils änderte sich der Druck in der Anlage nur mehr langsam; nun konnte das Ventil V_3 unbedenklich geöffnet werden. Jetzt erst war ein Evakuieren mit maximaler Pumpleistung möglich. Das Aluminiumoxid wurde 2 Stunden bei einer Temperatur von 780°C in einem Vakuum von im Durchschnitt $2,5 \cdot 10^{-2}$ Torr ausgeheizt. Nach Beendigung des Sintervorganges wurden die Ventile V_1 und V_2 geschlossen. Die Apparatur (Abb.2, Teil A) konnte um 180° so gedreht werden, daß der Probenraum senkrecht unter dem Quarzrohr lag. Das Aluminiumoxid konnte so zwischen die Fenster gleiten, deren gegenseitiger Abstand beim Füllen ungefähr 4 mm betrug und erst zur Spektralaufnahme auf ca. 1 mm verringert wurde. Dadurch wurde das Füllen der Küvette wesentlich erleichtert. Die pro Flächeneinheit (cm^2) durchstrahlte

Menge Aluminiumoxid betrug durchschnittlich 12 mg.

3. Adsorption.

Das Aluminiumoxid befand sich nun im Probenraum. Das Adsorptiv wurde mit Hilfe des Thermostaten auf die erforderliche Temperatur gebracht. Bei geschlossenem Hahn H (Abb.2) und geschlossenem Ventil V_1 , jedoch bei offenen Ventilen V_2 und V_3 wurde evakuiert; schließlich wurde das Ventil V_2 geschlossen und der Hahn H geöffnet. Öffnete man sodann das Ventil V_1 , so drang der Substratdampf augenblicklich in die Küvette ein, da ja dort gegenüber der Verdampfungsanlage ein Unterdruck herrschte. In der Verdampfungsanlage war der Dampfdruck des Adsorptivs für die im Vorratsgefäß herrschende Temperatur anzunehmen, während in der Küvette bei genügend kleiner Leckrate lange Zeit ein gutes Vakuum erhalten blieb.

Die Beladung der Proben bei Temperaturen bis zu 150°C erfolgte in der Küvette. Adsorption bei höheren Temperaturen wurde im Quarzrohr vorgenommen. Der Beladungsvorgang im Quarzrohr verlief auf die gleiche Weise wie in der Küvette. Die Substratdrucke für die verschiedenen Substanzen waren: Wasser 32 Torr, Äthanol 90 Torr, tert. Butanol 100 Torr, Diäthyläther 500 Torr.

4. Desorption.

Zur Desorption wurde bei geschlossenem Hahn H (Abb.2) und geschlossenem Ventil V_3 - die anderen Ventile V_1 und V_2 waren offen - zunächst nur über das Dosierventil D evakuiert. Nach schrittweisem Öffnen des Regelventils konnte bei offenem Ventil V_3 mit maximaler Pumpleistung evakuiert werden. Die Proben befanden sich während der Desorption bei Temperaturen bis zu 150°C in der Küvette, bei höheren Temperaturen im Quarzrohr. Die Desorptionsdauer war je nach gestellter Aufgabe verschieden. Sie ergab sich aus der Beobachtung der Intensitätsänderung der verschiedenen IR-Absorptionsbanden während des Evakuierens.

5. Aufnahme der Spektren.

Alle Spektralaufnahmen entstanden unter Verwendung eines

IR-Spektrophotometers, Mod.221 der Firma Perkin-Elmer & Co, Überlingen.

Die Einstellung dieses Geräts für die Vergleichsspektren (Flüssigkeits-, Dampf- und Alkoholatspektren) war:

Verstärkungsgrad: 2

Schreibfedergeschwindigkeit: 1160

Registriereschwindigkeit: $170 \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Spaltprogramm: 960

Ordinatendehnung: x1

Zur Beseitigung der Streuung, die an den Grenzflächen Festkörperpartikel-Luft verursacht wird, wurden die Alkoholate in Paraffin und Hostaflonöl eingebettet.

Für die Flüssigkeitsspektren stand eine Flüssigkeitsküvette zur Verfügung. Die Aufnahme der Dampfspektren erfolgte in einer 10 cm Gasküvette.

Das Leerspektrum der in Teil II beschriebenen Küvette wies keine Banden auf. Die Spektren des reinen und des beladenen Aluminiumoxids wurden in dieser Küvette bei einem Fensterabstand von ca. 1 mm aufgenommen. Die Durchlässigkeit der gefüllten Küvette lag bei der Wellenzahl 4000 cm^{-1} zwischen 0,5 und 3%. Die Untergrundabsorption wird durch Streuung vorgetäuscht, deshalb steigt die Durchlässigkeit mit fallender Wellenzahl bzw. steigender Wellenlänge auf Werte bis zu 20 % an, da ja die Korngröße der Proben konstant bleibt.

Bei 1020 cm^{-1} wird die Durchlässigkeit von Aluminiumoxid null. Hydratisiertes Aluminiumoxid besitzt die Al-O-Al - Schwingung bei $945 - 980 \text{ cm}^{-1}$ (16). Erst nach dem Sintern wurde im Falle des δ -Aluminiumoxids dieser Wert mit 950 cm^{-1} erreicht. Bei dieser starken Absorption ist jedoch der Einfluß der Streustrahlung nicht zu vergessen, sodaß das Maximum der Absorption in Wirklichkeit bei einer kleineren Wellenzahl liegt.

Die geringe Strahlungsleistung am Empfänger des Spektrophotometers erfordert eine Vergrößerung der Spaltweite. Die dadurch hervorgerufene Verschlechterung des Auflösungsvermögens hatte wegen der rein qualitativen Messung keinen allzu nachteiligen Einfluß auf die Ergebnisse.

Die Verstärkung der im allgemeinen sehr schwach erscheinenden Banden wurde durch Ordinatendehnung und durch Abschwächung des Vergleichsstrahls bewirkt. Beide Methoden wurden meistens gleichzeitig angewandt. Die Ordinatendehnung konnte kontinuierlich eingestellt werden und war nie größer als x5. Die Abschwächung des Vergleichsstrahls erfolgte im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} konstant durch ein Germaniumfenster, auf das ein Drahtgitter aufgeklebt war, sodaß die Durchlässigkeit im Vergleichsstrahl nur mehr 18 % betrug. Im Bereich von 2000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} war das Germaniumfenster ohne Drahtgitter bereits ausreichend. Die Durchlässigkeit wurde dadurch auf 39 % herabgesetzt. Eine Überkompensation war im gesamten Bereich schon deshalb ausgeschlossen, weil die Küvette ja im leeren Zustand nur mehr eine Durchlässigkeit von 54 % über den gesamten Wellenzahlbereich aufwies.

Ordinatendehnung und Kompensation erforderten eine Vergrößerung der Spaltweite und eine Verkleinerung der Registriergeschwindigkeit, bedingt durch die Erhöhung der Zeitkonstanten des Registriersystems (15). Die Berücksichtigung dieser Umstände ergab als optimale Einstellung des IR-Spektrometers:

Verstärkungsgrad: 2

Schreibfedergeschwindigkeit: 600

Registriergeschwindigkeit: Zwischen $0,4$ und $1,0\text{ cm}^{-1}\text{ sek}^{-1}$.

Spaltprogramm: 1000

Ordinatendehnung: Bis zu maximal x5 (kontinuierlich regelbar).

6. Die verwendeten Substanzen.

Für die Vergleichsspektren wurden Aluminiumäthylat und Aluminiumtert. Butylat purum, der Firma Fluka A.g. verwendet.

Beide Alkohole (p.a. und für Chromatographie), sowie Diäthyläther, p.a., waren Produkte der Firma Riedel de Haen.

Die deuterierten Substanzen wurden von der Firma Roth, Karlsruhe geliefert.

Das Aluminiumoxid schließlich wurde von der Firma Degussa, Konstanz bezogen. Es handelte sich um ein durch Flammenhydrolyse hergestelltes Oxid mit der Bezeichnung P 110 C 1 / 6.

Der röntgenographische Hauptbestandteil dieses Oxids ist eine δ -Form mit einer BET- Oberfläche von $98 \text{ m}^2/\text{gr}$ und einer Korngröße um $100 \text{ \AA}$.

Greenler (7), dessen Arbeit zum Vergleich herangezogen wurde, hatte die Adsorption von Methanol und Äthanol an γ -Aluminiumoxid untersucht. Auch die einleitend zitierten reaktionskinetischen Messungen waren an einem solchen Oxid durchgeführt worden. In der vorliegenden Arbeit wurde ein δ -Oxid benützt. Treibmann und Simon (8) prüften die Adsorptionseigenschaften von Aluminiumoxiden verschiedener Struktur. Sie fanden in qualitativer Hinsicht ein völliges Übereinstimmen der verschiedenen Oxidformen des Aluminiums bezüglich der Adsorption. Zur Rechtfertigung eines Vergleichs der infrarotspektroskopischen Messungen mit den kinetischen Messungen kann diese Arbeit (8) herangezogen werden.

Da aber gerade Eigenschaften, wie zum Beispiel Desorbierbarkeit, für Äthanol und tert. Butanol miteinander verglichen werden sollten, war es notwendig, das Adsorptionsverhalten des δ -Aluminiumoxids auch gegenüber Äthanol nochmals zu analysieren.

IV. Ergebnisse und Diskussion.

1. Wasseradsorption.

Alle bisher veröffentlichten Arbeiten (7,8,9,10,11), welche die Chemisorption von Alkoholen an Aluminiumoxiden behandeln, lassen außer acht, daß bei Adsorptionstemperaturen von über 150°C die katalytische Reaktion bereits beginnen kann. Der Reaktionsbeginn der Ätherbildung aus Äthanol war beispielsweise für das zu den spektroskopischen Untersuchungen benützte δ -Aluminiumoxid 130°C ; der Reaktionsbeginn der Olefinbildung aus tert. Butanol lag bei 145° bis 150°C . Es war deshalb erforderlich, zunächst die Adsorption von Wasser, das bei der Ätherbildung und bei der Olefinbildung als zweites Reaktionsprodukt entsteht, genau zu analysieren.

Peri (6,12) gelangte in einer gravimetrischen und

infrarotspektroskopischen Analyse von hydratisiertem γ -Aluminiumoxid zu Ergebnissen, die im folgenden kurz dargestellt seien:

Bei Sintertemperaturen über 650°C bleiben fünf verschiedene Oberflächen-OH-Gruppen am Aluminiumoxid zurück. Selbst Vakuumtrocknung bei 1000°C vermag diese OH-Gruppen nicht vollständig zu beseitigen. Sie sind kenntlich an fünf verschiedenen Infrarotabsorptionsbanden bei 3800 cm^{-1} , 3780 cm^{-1} , 3744 cm^{-1} , 3733 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} . Die Unterscheidung der OH-Gruppen erfolgt anhand ihrer unmittelbaren Umgebung. Diese isolierten Oberflächen-Hydroxylgruppen entstehen durch Dehydratisierung der hydratisierten Oberfläche oder durch Chemisorption von Wasser bei hohen Temperaturen. Einmal also entstehen sie dadurch, daß zwei benachbarte Hydroxylgruppen der Oberfläche kondensieren, um Wasser zu desorbieren; in diesem Fall bleibt ein Sauerstoffion und ein koordinativ ungesättigtes Aluminiumion an der Oberfläche zurück. Die Entstehung der isolierten OH-Gruppen durch Chemisorption dagegen erfolgt durch Adsorption zweier Wassermoleküle an benachbarten Zentren; ein Wassermolekül wird desorbiert, und es bleiben zwei isolierte OH-Gruppen zurück.

Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Banden von der Sintertemperatur mit folgender Tendenz: Bei 700°C verschmelzen die Banden von 3744 cm^{-1} , 3733 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} zu einer breiten Bande, während die Absorptionen von 3800 cm^{-1} und 3780 cm^{-1} als schmale, starke Banden zu erkennen sind. Wird die Sintertemperatur erhöht, so werden alle Banden kleiner, und die Banden bei 3744 cm^{-1} , 3733 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} werden getrennt. Bei 900°C Sintertemperatur schließlich verschwinden die Absorptionen bei 3733 cm^{-1} und 3780 cm^{-1} .

Bei niedrigen Temperaturen wird das Wasser entweder molekular über Wasserstoffbrücken oder dissoziativ an die Oberfläche gebunden, erkennbar an den breiten Infrarotabsorptionsbanden im Wellenzahlbereich unterhalb 3680 cm^{-1} .

Am γ -Aluminiumoxid, das nach Peri von der (100)-Fläche eines Defektgitters vom Spinelltyp begrenzt wird, können Sauerstoffionen, Hydroxylgruppen und koordinativ ungesättigte Aluminiumionen als aktive Zentren gelten.

Infolge der experimentell ungünstigen Verhältnisse, besonders

im Wellenzahlgebiet der OH-Valenzschwingungen, konnte eine Auflösung der Banden in diesem Bereich, ähnlich wie bei Peri, in der hier vorliegenden Arbeit nicht erzielt werden. Zudem erreichte Peri die Trennung dieser Banden durch eine spezielle Zubereitung der Proben, die gemäß der andersartigen Aufgabenstellung in der vorliegenden Arbeit nicht möglich war.

a, Ungesintertes Aluminiumoxid.

Das Infrarotspektrum von ungesintertem Aluminiumoxid, zunächst aufgenommen bei Zimmertemperatur, zeigt eine Bande von mittlerer Intensität bei 3770 cm^{-1} , eine breite, sehr starke Absorption bei 3500 cm^{-1} (diese Bande liegt bei 3450 cm^{-1} , wenn das ungesinterte Aluminiumoxid in Hostaflonöl eingebettet spektroskopiert wird), eine mittelstarke, schmale Bande bei 1640 cm^{-1} und schließlich eine schwache, breite Absorption bei 1480 cm^{-1} .

Der um 50 cm^{-1} niedrigere Wert von 3450 cm^{-1} ist auf den wesentlich kleineren Einfluß der Streustrahlung bei der Messung des eingebetteten Aluminiumoxids zurückzuführen. Die Durchlässigkeit betrug bei 3450 cm^{-1} 50 %, im Spektrum des Aluminiumoxidpulvers dagegen an der gleichen Stelle nur noch 1 bis 3 %. Die Streustrahlung bewirkt eine Bandenverschiebung zu größeren Wellenzahlen; ihr Einfluß ist um so stärker, je geringer die Durchlässigkeit und je breiter die Bande ist (15).

Die Absorptionsbanden bei 3770 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} sind OH-Valenzschwingungen zuzuordnen, wobei die erste wohl durch isolierte Oberflächenhydroxylgruppen hervorgerufen wird. Eine genaue Zuordnung dieser Banden im Sinne Peris kann hier aus den oben dargelegten Gründen nicht erfolgen. Es soll die Feststellung genügen, daß die Bande von 3770 cm^{-1} im Bereich der von Peri gefundenen OH-Valenzschwingungen isolierter Oberflächenhydroxylgruppen liegt.

Die außerordentliche Breite, sowie die starke Asymmetrie der zweiten Bande sind auf molekulares Wasser zurückzuführen. Das zeigt insbesondere auch die Wasserscherenschwingung, die im Spektrum des ungesinterten Aluminiumoxids bei 1640 cm^{-1} erscheint. Dieses Wasser ist über starke Wasserstoffbrücken an Hydroxyl-

gruppen der Oxidoberfläche gebunden. Es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Molekülen der mehrere Molekülschichten umfassenden adsorbierten Phase. Dabei wird eine clusterartige Struktur des adsorbierten Wassers, ganz ähnlich wie sie nach Luck (17) in flüssigem Wasser vorkommt, vermutet. Van Tiel u.a. (13) geben für die Wasserdeformations-schwingung bzw. für die OH-Valenzschwingung des Wassers 1633 cm^{-1} bzw. 3355 cm^{-1} an, gemessen an polymer assoziiertem Wasser. Bei der schwachen Absorption von 1480 cm^{-1} kann es sich um OH-Knick-schwingungen von Oberflächenhydroxylgruppen handeln (15).

Sicher ist auch chemisorbiertes Wasser in Form von Oberflächenhydroxylgruppen an der breiten Absorptionsbande von 3500 cm^{-1} beteiligt, jedenfalls sofern die OH-Gruppen als Adsorptionszentren dienen und deshalb durch Wasserstoffbrücken beeinflusst sind.

Das bei 100°C Küvettentemperatur aufgenommene Spektrum des ungesinterten Aluminiumoxids weist lediglich in der Intensität der einzelnen Banden geringe Unterschiede gegenüber dem oben diskutierten Spektrum auf. Die Temperaturerhöhung macht sich durch einen Intensitätsschwund der Absorptionen bei 3770 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} bemerkbar. Die Bande von 1480 cm^{-1} wird hierbei am stärksten in ihrer Intensität geschwächt.

b, Gesintertes Aluminiumoxid.

Bei 780°C gesintertes Aluminiumoxid läßt nur mehr eine schwache, breite Absorption bei 3500 cm^{-1} erkennen, die manchmal von einer schwachen bis mittelstarken Bande bei 3770 cm^{-1} begleitet wird. In einigen Spektren des gesinterten Oxids zeigt sich lediglich eine schwache Bande bei 3690 cm^{-1} . Die Absorptionen bei 1640 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} fehlen.

Es ist anzunehmen, daß das molekulare Wasser durch Sintern vollständig entfernt worden ist, wie auch das Fehlen der Wasserdeformationsschwingungsbanden zeigt. Die Bande bei 3770 cm^{-1} ist der OH-Valenzschwingung isolierter OH-Gruppen der Oxidoberfläche zuzuschreiben. Die Zuordnung der breiten Absorptionsbanden von 3500 cm^{-1} oder 3690 cm^{-1} ist nicht sicher. Restliches molekulares Wasser ist bei der Deutung dieser Banden auszuschließen, da,

wie später ersichtlich wird, molekulares Wasser bei niedriger Oberflächenkonzentration ein völlig anderes Spektrum erzeugt. Es handelt sich bei den Absorptionen bei 3650 cm^{-1} oder 3500 cm^{-1} vermutlich um OH-Valenzschwingungen von chemisorbiertem Wasser, das in Form von Oberflächenhydroxylgruppen vorliegt. Dieses Wasser kann beim Füllen des Probenraumes von den Küvettenwänden an das gesinterte Aluminiumoxid gelangt sein. Die Annahme der Chemisorption dieses Wassers erfolgt im Einklang mit der Ansicht Peris (6), daß die Anfangsdosen von Wasser an gesintertem Aluminiumoxid irreversibel adsorbiert werden. Die Verschiebung der Banden nach den verhältnismäßig kleinen Wellenzahlen 3500 cm^{-1} oder 3650 cm^{-1} , sowie die Breite dieser Banden dürften durch irgendwelche Einflüsse auf die OH-Gruppen aus deren nächster Umgebung an der Aluminiumoxidoberfläche hervorgerufen werden.

c, Wasserbeladung.

Das bei 780°C gesinterte Aluminiumoxid wurde nun mit Wasser beladen. Im folgenden wurde, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt ist, immer bei Adsorptions-bzw. Desorptionstemperatur spektroskopiert (siehe hierzu die Abb.3 und 4).

Bei 50°C Beladungstemperatur werden Banden gefunden, die denen des flüssigen Wassers sehr nahe kommen: Eine breite OH-Valenzschwingungsbande bei 3400 cm^{-1} (eigentlich eine Doppelbande mit Maxima bei 3500 cm^{-1} und 3400 cm^{-1}) und die Deformationsschwingungsbande bei 1640 cm^{-1} .

Van Thiel und Mitarbeiter (13) haben die verschiedenen Assoziationsgrade von Wasser infrarotspektroskopisch analysiert. Sie haben sich hierzu der N_2 -Matrix-Technik bedient, in welcher die Substanz, die untersucht werden soll, im gewünschten Verhältnis mit einem inerten Gas gemischt wird. Durch Einfrieren des Gemisches auf einem infrarotdurchlässigen Träger erhält man die Substanz, eingebettet in dem festgewordenen Gas, der Matrix. Durch Vergrößerung des Mischungsverhältnisses N_2 -Substratdampf kann eine Erniedrigung des Polymerisationsgrades der eingebetteten Substanz herbeigeführt werden. Auf diese Weise ergab sich für monomeres Wasser die symmetrische, die asymmetrische, bzw. die Scherenschwingung zu 3627 cm^{-1} , zu

50°C ads.	100°C ads.	150°C ads.	150°C des.
			3730 schw
		3700 m	
			3600 schw
		3550 s	
3500	3500 s	3500 Schulter	
bis s, breit			
3400			
1640 m	1635 m	1635 schw	
		1590 m	1590 s

Tab.1 Zur Adsorption von Wasser an δ -Aluminiumoxid: Bandenlagen in cm^{-1} . (Die Abkürzungen schw, m und s bedeuten schwach, mittel und stark und sind geschätzte Intensitätsangaben.)

50°C ads.	100°C ads.	150°C ads.
		2735 Schulter
		2660
		bis schw
		2630
	2590 m	
2500 s		
1200 s	1200 m	1200 schw
		1140 schw

Tab. 2 Zur Adsorption von D_2O an δ -Aluminiumoxid. Bandenlagen in cm^{-1} . Intensitätsangaben wie oben.

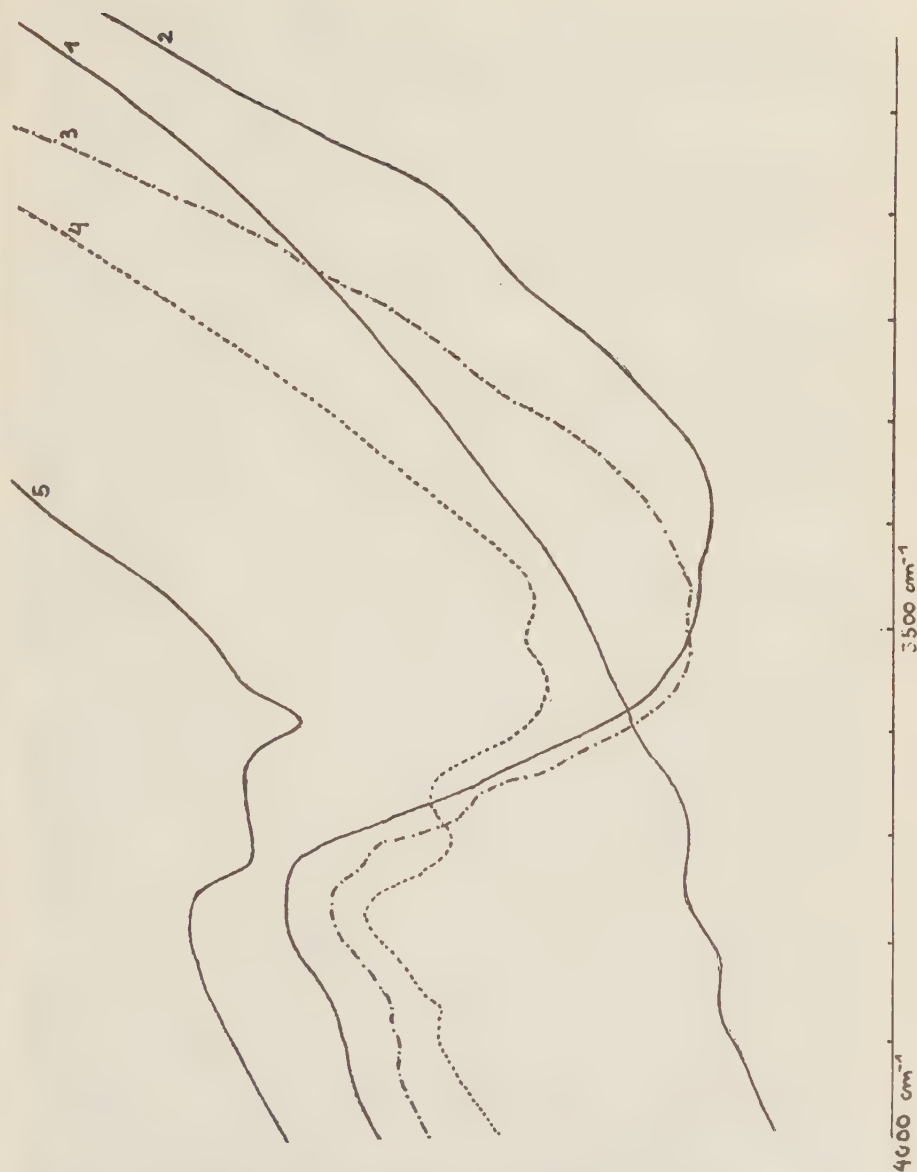


Abb.3 Infrarotabsorptionsspektren von gesintertem Aluminium-oxid (1), nach Adsorption von H_2O bei 50°C (2), bei 100°C (3), bei 150°C (4) und nach anschließender Desorption bei 150°C (5) im Bereich 2900 - 4000 cm^{-1} .



Abb. 4 Infrarotabsorptionsspektren von Aluminiumoxid nach Adsorption von H_2O bei 50°C (1), bei 100°C (2), bei 150°C (3) und nach anschließender Desorption bei 150°C (4). Reines Aluminiumoxid (5). Wellenzahlbereich $1100 - 1700 \text{ cm}^{-1}$.

3725 cm^{-1} bzw. 1600 cm^{-1} , während für polymer assoziiertes Wasser die OH-Valenzschwingungen eine breite Absorption bei 3355 cm^{-1} und die Scherenschwingungen eine Bande bei 1633 cm^{-1} ergaben. Für polymer assoziiertes Wasser setzten van Thiel u.a. (13) starke, lineare Wasserstoffbrücken voraus.

Die Differenz zwischen den OH-Valenzschwingungsfrequenzen der ungestörten, freien OH-Gruppe und der durch Wasserstoffbrücken beeinflussten Hydroxylgruppe ist nach Badger (18) ein Maß für die Stärke der gebildeten Wasserstoffbrücke.

Da die OH-Valenzschwingung der freien OH-Gruppe bei Werten größer als 3600 cm^{-1} zu erwarten ist, kann aus der verhältnismäßig großen Verschiebung der OH-Valenzschwingungsbande im Spektrum des adsorbierten Wassers nach 3400 cm^{-1} geschlossen werden, daß bei niedriger Adsorptionstemperatur und großer Wasserkonzentration die Wassermoleküle über starke Wasserstoffbrücken an die Oxidoberfläche gebunden sind.

Es ist denkbar, daß die adsorbierten Wassermoleküle auch untereinander Wasserstoffbrücken ausbilden und daß somit das adsorbierte Wasser in einer Struktur vorliegt, die der clusterartigen Struktur des flüssigen Wassers sehr ähnlich ist.

Die Bande der isolierten OH-Gruppen ist entweder überdeckt, oder aber es sind bei hoher Beladung auch die isolierten Oberflächenhydroxylgruppen als Zentren an der Adsorption beteiligt. In diesem letzteren Fall werden die Frequenzen der isolierten OH-Gruppen der Oberfläche zu kleineren Wellenzahlen verschoben und gehen in der großen breiten Absorption bei 3400 bis 3500 cm^{-1} unter.

Eine Temperaturerhöhung zunächst auf 100°C und schließlich auf 150°C ließ die Intensität der Bande im OH-Valenzschwingungsbereich sehr stark schwinden (siehe Abb.3); außerdem veränderte gleichzeitig diese Bande ihre Lage nach 3550 cm^{-1} . Bei 150°C Adsorptionstemperatur tauchten zwei neue Banden von schwacher bis mittelstarker Intensität auf, im OH-Valenzbereich bei 3700 cm^{-1} und im Bereich der H_2O -Deformationsschwingungen bei 1590 cm^{-1} (Abb.3 und 4). Immer noch war auch bei 150°C eine schwache Absorption bei 1635 cm^{-1} erkennbar. Diese verschwand erst durch Evakuieren bei 150°C Küvettentemperatur. Nach Desorp-

tion trat dann eine Bandenkombination in den Vordergrund, mit Absorptionen bei 3730 cm^{-1} , 3660 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} .

Eine Temperaturerhöhung bewirkt, daß Wasser desorbiert wird. Neben dem über Wasserstoffbrücken an die Oberfläche molekular gebundenen Wasser kann auch Wasser, das aus den Oberflächenhydroxylgruppen durch Rekombination zweier benachbarter OH-Gruppen gebildet wird, desorbiert werden. Hierdurch wird die Dichte der Oberflächen-OH-Gruppen verringert.

Auch Temperaturen von 150°C vermögen nicht das molekulare Wasser vollständig zu desorbieren, wie die Bande der Deformationsschwingungen bei 1635 cm^{-1} zeigt.

Nach Evakuieren bei 150°C bleibt eine Adsorptionsstruktur von Wasser an der Oxidoberfläche zurück, die ungestörte Schwingungen des Wassermoleküls zuläßt, wobei die Banden bei 3730 cm^{-1} , 3660 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} die drei Grundschwingungen des Wassermoleküls repräsentieren, die asymmetrische und die symmetrische OH-Valenz- und die Scherenschwingung. Die Symmetrie des Wassermoleküls ist C_{2v} . Nach Herzberg (19) berechnen sich diese Schwingungen zu 3780 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} . Die durch van Thiel u. Mitarb. (13) experimentell ermittelten Werte liegen bei 3725 cm^{-1} , 3627 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} .

Die Adsorptionsstruktur, die also bei höheren Temperaturen und kleiner Wasserkonzentration auftritt, läßt sich als Adsorption des Wassermoleküls über eine passive Wasserstoffbrücke an eine Oberflächenhydroxylgruppe denken (vgl. Abb.5)

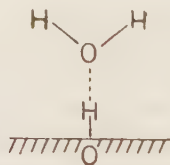


Abb.5 Schematische Darstellung der Adsorptionsstruktur eines Wassermoleküls, das über eine passive Wasserstoffbrücke an eine Oberflächenhydroxylgruppe adsorbiert ist.

Nach Kumm (22) läßt sich bei Wechselwirkung eines freien

Elektronenpaares eines Sauerstoffatoms mit einem Protonendonator keine Bandenverschiebung der Schwingungen des Moleküls, welches den Sauerstoff enthält, beobachten. Die Hydroxylgruppen der Oberfläche, die an den Wasserstoffbrücken aktiv beteiligt sind, sind vermutlich für das breite Absorptionsmaximum bei 3500 cm^{-1} verantwortlich. Die breite Absorption bei 3500 cm^{-1} wird von der Bande bei 3660 cm^{-1} überlagert und ist deshalb etwas schwierig zu erkennen. (Vgl. Abb. 3 Kurve 5).

Wird das gesinterte Aluminiumoxid einer D_2O -Atmosphäre ausgesetzt, so zeigen sich neben den OD-Banden auch noch OH-Banden. Obwohl die Apparatur vor Beladung mit deuterierten Substanzen jeweils mehrmals mit Dampf der deuterierten Verbindung gespült wurde, um das eventuell an den Wänden der Apparatur befindliche Wasser auszutauschen, konnte nicht verhindert werden, daß eine gewisse Menge H_2O an das Aluminiumoxid gelangte, zumal ein Teil der Apparatur (die Küvette und der an die Küvette anschließende Federungskörper) nicht mitgespült werden konnte.

Wird bei 50°C adsorbiert, so ergibt sich für die OD-Valenzschwingung eine Wellenzahl von 2500 cm^{-1} und die D_2O -Scherenschwingung erscheint bei 1200 cm^{-1} .

Wird die Adsorptionstemperatur auf 100°C erhöht, so wandert die Bande von 2500 cm^{-1} nach 2590 cm^{-1} und wird gleichzeitig schwächer. Die Absorption bei 1200 cm^{-1} ist dann nur mehr außerordentlich schwer zu erkennen. Adsorption bei 150°C endlich ergibt eine ziemlich flache Bande mit Maximum im Bereich von 2650 cm^{-1} bis 2630 cm^{-1} und einer Schulter bei 2745 cm^{-1} , dazu eine äußerst schwache Bande bei 1140 cm^{-1} . Diese Banden sind schon sehr klein und verschwinden, wenn bei 150°C evakuiert wird, vollständig.

Es existiert in der Literatur keine infrarotspektroskopische Analyse der verschiedenen Assoziationsgrade von D_2O . Mit Hilfe der Regel von Teller-Redlich kann lediglich die Frequenz der antisymmetrischen Valenzschwingung berechnet werden, denn nur die Schwingungsklasse $\text{B}_2(\gamma, a)$ liefert eine Schwingung. Der gemäß dieser Regel aus der entsprechenden Frequenz des H_2O -Moleküls berechnete Wert ist: 2719 cm^{-1} . Für die beiden anderen Schwingungen, die symmetrische OD-Valenz- und die D_2O -Deformations-

schwingung, erhält man nur das Produkt der beiden Verhältnisse der Frequenzen des deuterierten Moleküls zu den Frequenzen des undeuterierten Moleküls. ($A_1(\pi)$ hat zwei Schwingungen.) Der Wert dieses Produkts ist 0,528. Es ist deshalb notwendig, die Banden von D_2O -Dampf mit den Werten $\nu_1=2666\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2=1178\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3=2789\text{ cm}^{-1}$ (19) heranzuziehen. H_2O -Dampf zeigt die entsprechenden Banden ν_1 bzw. ν_3 bei 3652 cm^{-1} bzw. 3756 cm^{-1} . Der Übergang von H_2O zu D_2O führt also zu einer Verschiebung der Infrarotabsorptionen von $\Delta\nu_1=986\text{ cm}^{-1}$ und von $\Delta\nu_3=967\text{ cm}^{-1}$.

Die Bandenverschiebung beim Übergang von H_2O -Adsorption zu D_2O -Adsorption an Aluminiumoxid, $\Delta\nu_1\sim 955\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_3\sim 985\text{ cm}^{-1}$, stimmen verhältnismäßig gut mit den oben für Wasserdampf angegebenen Werten überein. Infolge der außerordentlichen Breite der OH- und OD-Valenzschwingungsbanden muß ein Fehler von mindestens $\pm 15\text{ cm}^{-1}$ für ν_1 bzw. ν_3 angenommen werden; das ergibt einen absoluten Fehler für $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_3$ von 30 cm^{-1} ($\sim 3\%$).

Damit scheint die Zuordnung der bei niedrigen Oberflächenkonzentrationen und bei 150°C auftretenden Adsorptionsstruktur im Sinne des über passive Wasserstoffbrücken gebundenen molekularen Wassers gerechtfertigt zu sein.

2. Ätheradsorption.

Neben Wasser erscheint als weiteres Reaktionsprodukt bei der Ätherbildung aus Äthanol Äther.

Um eine eindeutige Zuordnung der Adsorptionsstrukturen bzw. Chemisorptionsstrukturen zu gewährleisten, mußte genau bekannt sein, welche von den Infrarotabsorptionsbanden des Äthanoladsorbats eventuell durch die Adsorption des in der Reaktion entstehenden Äthers hervorgerufen werden könnten. Ganz besonders deshalb, weil das Äthermolekül eine bestimmte Atomgruppierung mit Äthanol und Aluminiumäthylat gemeinsam besitzt. Das führt zu zahlreichen gemeinsamen Banden in den Infrarotspektren dieser drei Molekülarten.

Von den Infrarotabsorptionen des flüssigen Äthers (Abb.6 und Tab.3) erscheinen im Spektrum des adsorbierten Äthers (Abb.7u.8

und Tab.3) im wesentlichen folgende:¹⁾

Die Bande der asymmetrischen CH_3 -Valenzschwingungen bei 2970 cm^{-1} ; bei 2945 cm^{-1} ist die Absorptionsbande der CH_2 - "in phase" -Valenzschwingung zu erkennen, die symmetrische CH_3 -Valenzschwingung ergibt eine Bande bei 2870 cm^{-1} . Die beiden zuletzt genannten Banden sind schwächer als die erste.

Äther fl.	ads. 50°C	50°C des.	$100^\circ, 150^\circ\text{C}$ ads.	$100^\circ, 150^\circ\text{C}$ des.
2970 s	2970 s	-	2970 s	-
2930 m	2945 m	-	2945 m	-
2890 s	2870 m	-	2870 m	-
2830 s	-	-	-	-
-	-	1590 schw	1585 m (nur bei 150°C ads.)	1590 schw 1580 m
1490 schw	-	-	-	1480 schw -
1440 m	1450 m	1460 schw	1450 m	- 1450 m
1380 s	1385 s	1390 schw	1385 s	1390 schw 1380 schw
1350 m	1350 schw	-	-	- -
1298 m	1290 m	-	1290 schw	- -
1280 schw	-	-	-	- -
-	-	1215 schw	-	1220 m -
1175 schw	1180 schw	-	-	- -
1150 schw	-	-	-	- -
1120 s	1130 s	1140 schw	1138 s	- -
-	1090 schw	1090 schw	-	- -
1075 s	1073 schw	-	1065 m	- -
1045 m	1045 schw	-	-	- -
1025 schw	-	-	-	- -

Tab.3. Zur Adsorption von Äther an Aluminiumoxid: Bandenwerte in cm^{-1} .

Bei 1590 cm^{-1} tritt eine äußerst schwache Bande auf, allerdings erst bei der Adsorptionstemperatur von 150°C . Sie ist der Deformationsschwingung des über eine passive Wasserstoffbrücke adsorbierten Wassermoleküls zuzuordnen (vgl. IV, 1c S. 17)

¹⁾ Die Bandenzuordnung erfolgte im wesentlichen nach (20) u. (15).

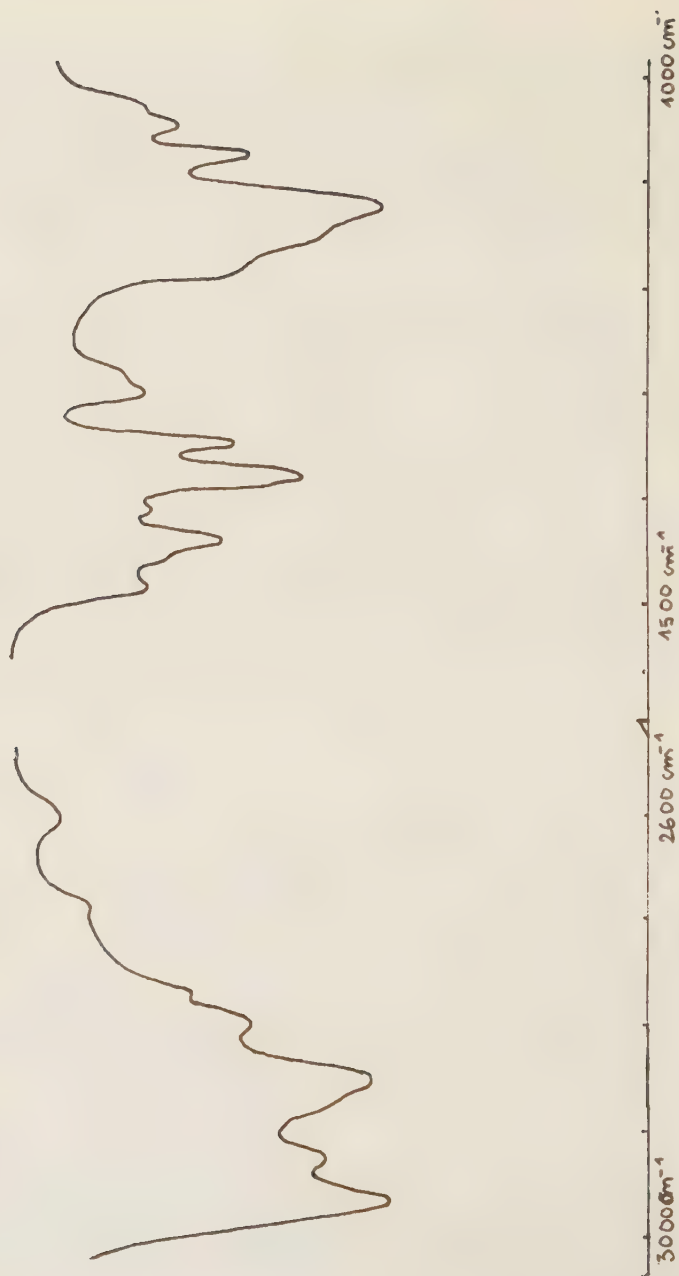


Abb. 6 Infrarotabsorptionsspektrum von flüssigem Äther im Bereich von 1000 - 1500 cm^{-1} und von 2500 - 3050 cm^{-1} .

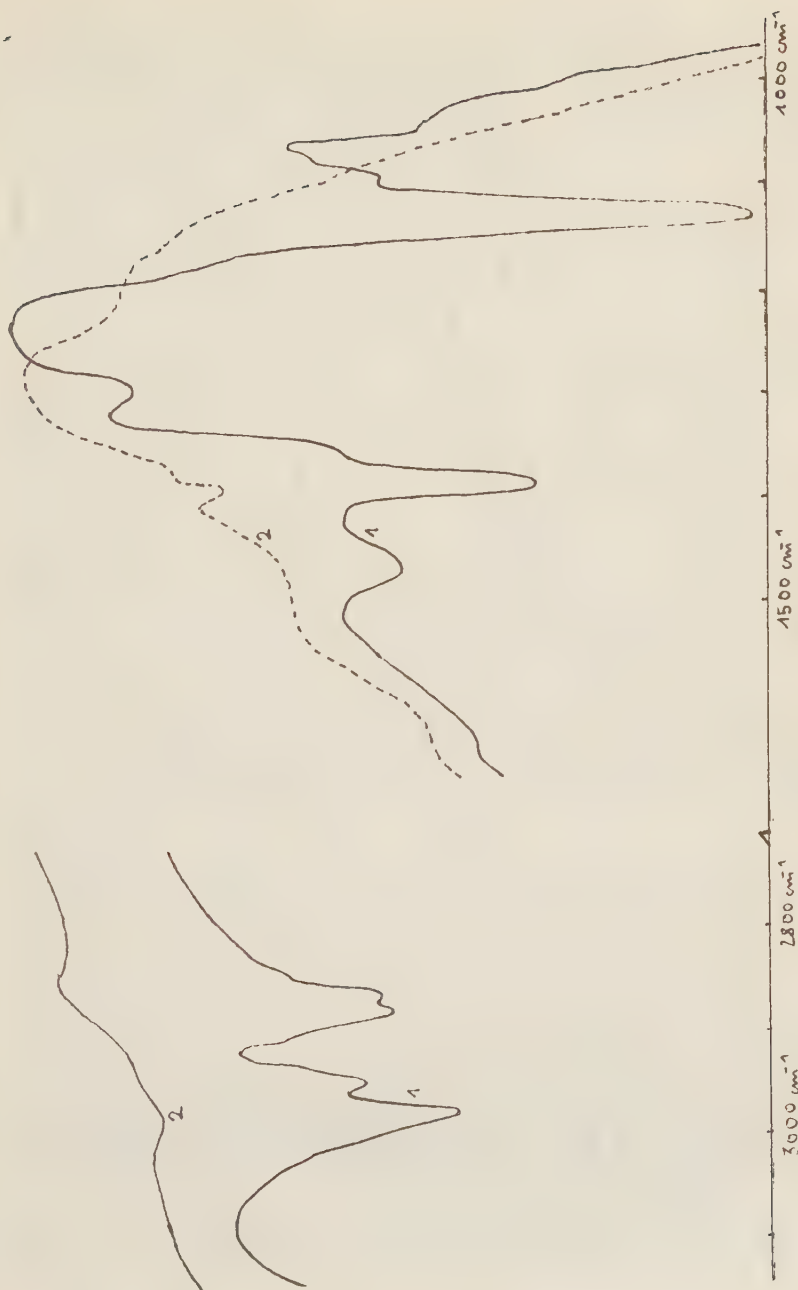


Abb. 7 Infrarotabsorptionsspektren von Aluminiumoxid nach Adsorption von Äther bei 50°C (1) und nach anschließender Desorption bei der gleichen Temperatur (2) im Bereich 1000 - 1650 cm^{-1} und 2700 - 3100 cm^{-1}

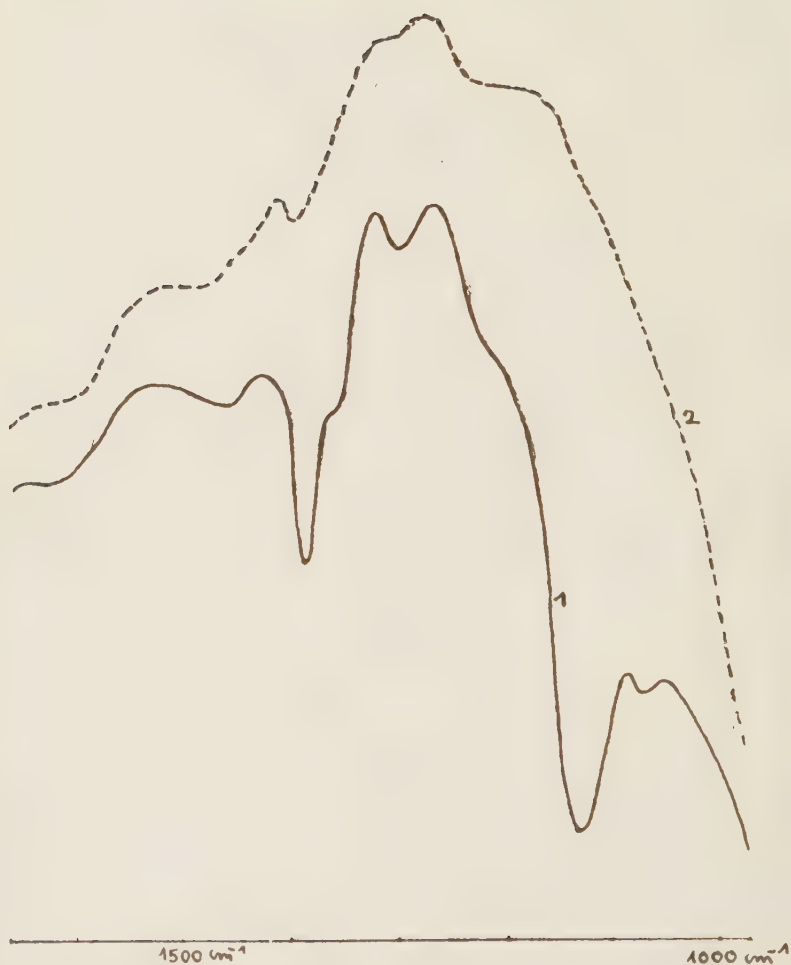


Abb. 8 Infrarotabsorptionsspektren von Aluminiumoxid nach Adsorption von Äther bei 100°C (1) und nach anschließender Desorption bei der gleichen Temperatur (2) im Bereich 1000 - 1650 cm^{-1} .

Im Bereich der CH-Deformationsschwingungen ist eine mittelstarke Bande bei 1450 cm^{-1} , die Bande der CH_2 -Deformationsschwingung und der asymmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung zu sehen, während die symmetrische CH_3 -Deformationsschwingung eine starke Bande bei 1385 cm^{-1} ergibt.

Die Absorption bei der Wellenzahl 1290 cm^{-1} ist sehr schwach. Sie konnte nicht zugeordnet werden, sie erscheint übrigens auch im Spektrum von flüssigem Äther als mittelstarke Bande bei 1298 cm^{-1} .

Die CO-Valenzschwingung ist an der sehr starken Absorption bei 1198 cm^{-1} zu erkennen. Flüssiger Äther besitzt hier mehrere sich überlappende Banden bei $1175, 1150, 1120, 1075$ und 1045 cm^{-1} , wobei die Absorption bei 1120 cm^{-1} die intensivste ist.

Durch Evakuieren läßt sich der Äther weitgehend desorbieren, die Banden sind schon nach einer Desorptionszeit von zwei Stunden meist nur mehr als schwache, breite Wellen zu erkennen. Eine Ausnahme bildet die mittelstarke Bande bei 1220 cm^{-1} , die lediglich im Spektrum der bei 100°C desorbierten Proben auftaucht. Im Spektrum der bei 150°C desorbierten Proben fehlt diese Bande jedoch wieder. Ihre Zuordnung ist unbekannt.

Nach Evakuieren bei der Temperatur von 150°C bleiben bei 1580 cm^{-1} eine mittelstarke, und bei 1450 cm^{-1} eine schwache bis mittelstarke Bande zurück. Die Absorption von 1580 cm^{-1} wird durch Wasser hervorgerufen. Der Ursprung der zweiten Bande ist unbekannt.

Adsorbierter Äther läßt sich also bei Temperaturen von 50° bis 150°C relativ leicht desorbieren. In diesem Temperaturintervall braucht das Reaktionsprodukt Äther bei der Untersuchung des adsorbierten Äthanol nicht berücksichtigt zu werden, da die Ätherbanden bei der Desorption verschwinden.

Die Adsorption des Äthers am Aluminiumoxid läßt sich in der Weise vorstellen, daß das Äthermolekül über eine Wasserstoffbrücke an eine Hydroxylgruppe der Oxidoberfläche gebunden ist, etwa wie in Abb.9 gezeigt wird.

Ätherbeladung bei 200°C und darauffolgende Desorption ergeben ein Spektrum, das mit dem des adsorbierten Äthanol identisch ist. Unsicher ist, ob diese Alkoxidstruktur (die auch bei

der Adsorption von Äthanol entsteht (7,8,9,10,11) durch direkte Chemisorption von Äther oder aber durch Chemisorption von Äthanol, welches der Ätherzerfallsreaktion entstammt, entstanden ist.

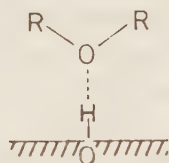


Abb.9 Mögliche Adsorptionsstruktur im Falle der Ätheradsorption.

3. Äthanoladsorption.

(Siehe hierzu die Abbildungen 10,11,12,13 und 14, und Tab.4 u.5) Im Bereich der Wellenzahlen um 3500 cm^{-1} sind die Infrarotabsorptionen der OH-Valenzschwingungen zu erwarten. Die freie OH-Gruppe nicht assoziierten Äthanol zeigt diese Bande bei 3670 cm^{-1} (Dieser Wert wurde dem Äthanol dampfspektrum entnommen), während flüssiges, also polymer assoziiertes Äthanol eine breite Bande bei 3350 cm^{-1} aufweist.

Eine Analyse der Frequenzen dieses Bereichs im Falle der Adsorption wird dadurch erschwert, daß die OH-Valenzschwingungsbanden verschiedenen Ursprungs sein können: Zu den OH-Valenzbanden des adsorbierten Alkohols kommen die des Wassers hinzu. Das Wasser kann entweder aus dem Substrat stammen, oder aber, besonders bei höheren Adsorptionstemperaturen, bereits aus der katalytischen Reaktion. Dazu kommen noch die Banden der Oberflächen-Hydroxylgruppen des Aluminiumoxids.

Das gesinterte Aluminiumoxid, der Untergrund also, wies bei 3500 cm^{-1} eine breite, flache Bande auf. Das Fehlen der Wasserdeformationsschwingungsbanden zeigte, daß das molekulare Wasser durch Sintern entfernt worden war.

Beladung bei 100°C Küvettentemperatur ergab folgendes Bild:

Die Adsorptionsverbindung zeigte zunächst eine breite, starke Bande von 3500 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1} mit zwei abgeflachten Maxima bei 3500 cm^{-1} und 3370 cm^{-1} . Der langwellige Teil ist durch über starke Wasserstoffbrücken adsorbiertes Äthanol bedingt, die kurzwellige Seite durch über schwächere Wasserstoffbrücken gebundene Alkoholmoleküle. Wurde 2,5 Stunden evakuiert, so konnte der langwellige Teil der Bande entfernt werden, während der kurzwellige Teil flacher wurde und sein Maximum auf 3520 cm^{-1} verschoben wurde. Bei 3650 cm^{-1} war eine Schulter zu erkennen. Die schwache Absorption, welche bei 3730 cm^{-1} hinzukam, ist der asymmetrischen OH-Valenzschwingung monomolekularen Wassers zuzuschreiben, das über passive Wasserstoffbrücken an die Oberfläche gebunden ist. (vgl. IV, 1c. S. 17)

Erhöhung der Adsorptionstemperatur auf 150°C verschob die Bande von 3520 cm^{-1} auf 3570 cm^{-1} , bei 3680 cm^{-1} war eine schwache Absorption zu sehen.

Anschließendes Evakuieren verringerte nur mehr die Intensität der Bande bei 3570 cm^{-1} , ihre Frequenz blieb unverändert. Die Bande bei 3680 cm^{-1} dagegen wurde etwas stärker. Da die ungestörte OH-Gruppe von Alkoholen ihre Valenzschwingungsbanden um 3670 cm^{-1} besitzt, muß es sich bei der Bande zwischen 3520 cm^{-1} und 3570 cm^{-1} um Valenzschwingungen von durch Wasserstoffbrücken beeinflussten Hydroxylgruppen handeln. Die verhältnismäßig geringe Bandenverschiebung zeigt andererseits, daß nur schwache Wasserstoffbrücken in Betracht kommen. Da trotzdem die über schwache Brücken gebundenen Moleküle weniger leicht desorbiert werden, als diejenigen, die über starke Brücken adsorbiert sind, müssen über Doppelbrücken gebundene Alkoholmoleküle angenommen werden.

Van Thiel und Mitarb. (14) setzen für das dimere Assoziat des Methanols eine zyklische Struktur voraus, also eine Struktur, die über zwei nicht lineare Wasserstoffbrücken verfügt. Luck (21), der eine Abhängigkeit der Wasserstoffbrückenenergie vom Bindungswinkel fand, konnte zeigen, daß gewinkelte, nicht lineare Wasserstoffbrücken von kleinerer Energie sind, als lineare. Trotzdem können zwei solche geknickte Brücken noch die Energie einer linearen, also optimalen Wasserstoffbrücke erreichen, wie Luck

Äthanol flüss.	Äthanol dampf.	Aluminiumäthylat
3660 m	3670 s	-
3350 s,breit	-	-
2970 s	2975 s	2965 s
2925 m	2900 s	2920 s
2890 s		2840 s
1450 s		1475 m
	1400	1440 m
	1390 s	
1378 s	1380	1383 s
1325 m-s		1360 m
1270 m		
	1250 s	
	1225 s	
		1173 s
		1100 m-s
1083 s		1080 m
1050 s	1055 s,breit	1050 s

Tab.4 Vergleichsspektren zur Äthanoladsorption.

100°C ads.	100°C des.	150°C ads.	150°C des.
2970 s	2960 s	2970 s	2970 s
2930 schw		2930 m	2928 m
2880 m		2890 m	
1600 s	1588 s	1590 s	1590 s
1445 m	1448 m	1447 m	1450 s
1385 s	1386 s	1385 s	1385 s
		1330 m	1330 m
			1290 m
1255 m		1250 schw	1250 schw
1162 schw	1160 schw	1162 schw	1160 schw
1106 m	1112 s	1102 m	1105 m
1070 m	1070 s	1069 m	1068 m
1047 m		1042 m	

Tab. 5 Die Adsorption bzw. Desorption von Äthanol an Aluminiumoxid bei verschiedenen Temperaturen: Bandenwerte in cm^{-1} .

anhand des Dimeren verschiedener Verbindungen nachwies. Die Entscheidung, ob bei gleichem Energiegewinn eine starke, lineare oder zwei nicht lineare Brücken bevorzugt sind, kann aus sterischen Gründen zugunsten der nicht linearen Wasserstoffbrücken erfolgen, nämlich dann, wenn, wie zum Beispiel im Fall der Adsorption von Äthanol und tert. Butanol, die für die Ausbildung einer linearen Wasserstoffbrücke notwendige Annäherung des Alkoholmoleküls durch die CH_2 - und CH_3 -Gruppen behindert wird.

Nach van Thiel und Mitarb. (14) liegt die OH-Valenzschwingung des dimeren Methanols bei 3490 cm^{-1} . Kuhn (22) gibt diese Bande bei 3525 cm^{-1} an.

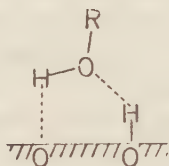


Abb. 15 Mögliche Adsorptionsstruktur des Alkoholmoleküls über zwei geknickte Wasserstoffbrücken.

Wie die Dimeren von Methanol und Wasser zeigen, scheint eine zyklische Struktur bevorzugt aufzutreten. Im Fall der Alkoholadsorption könnte eine ähnliche Struktur durch Zweipunktadsorption über zwei geknickte Wasserstoffbrücken gemäß Abb. 15 angenähert werden, mit jeweils einem Sauerstoffion und einer Oberflächenhydroxylgruppe als Adsorptionszentren.

Adsorption von deuteriertem Äthanol (d_1) bestätigte das oben erhaltene Ergebnis: Eine breite Bande bei 3500 cm^{-1} entsprach der OH-Valenzbande des unbeladenen Aluminiumoxids. Bei 2500 cm^{-1} lag bei 50°C Adsorptionstemperatur eine breite starke Bande vor, dazu kamen zwei schwache Absorptionen bei 2870 cm^{-1} und 2730 cm^{-1} . Die Bande von 2730 cm^{-1} ist von der Adsorption von D_2O her bekannt und ist der asymmetrischen OD-Valenzschwingung zuzuschreiben.

ben. Auf das Vornahndensein von D_2O deutet eine schwache Bande bei 1190 cm^{-1} hin. Die Absorption bei 2500 cm^{-1} entspricht über starke H-Brücken adsorbiertem Äthanol. Flüssige Alkohole (d_1) zeigen diese Schwingung bei 2480 cm^{-1} (23).

Erhöhung der Adsorptionstemperatur auf 100°C ergab, daß die Bande bei 2500 cm^{-1} schmaler wurde und zu Werten bei 2630 cm^{-1} wanderte. Wird die Temperatur schließlich auf 150°C erhöht, so wird die Intensität der Bande sehr viel kleiner, die Frequenz jedoch ändert sich nicht mehr. Auch nach Evakuieren bei 150°C bleibt die Lage der Bande unverändert.

Die freie OD-Gruppe zeigt die Valenzschwingungsbande in dem Bereich von 2735 cm^{-1} bis 2726 cm^{-1} (23). Für die OD-Gruppe des über Wasserstoffbrücken adsorbierten Alkohols liegt diese Bande bei 2630 cm^{-1} (für 100°C und 150°C). Die verhältnismäßig kleine Verschiebung von ca. 100 cm^{-1} bestärkt die Annahme von nicht linearen Wasserstoffbrücken.

Die bei 2810 cm^{-1} erscheinende, äußerst schwache Absorption ist der $2\nu_2$ HDO-Schwingung zuzuordnen, welche nach Herzberg (19) bei 2809 cm^{-1} liegt. HDO kann durch Austausch von D zwischen dem adsorbierten ROD und H_2O entstehen.

An den OH-Valenzschwingungsbereich schließt sich im Infrarotspektrum der Bereich der CH-Valenzschwingungen an. Die stärkste Absorption in diesem Wellenzahlgebiet liefert die asymmetrische CH_3 -Valenzschwingung. Sie erscheint in den Adsorptionsverbindungen bei 2965 cm^{-1} . Diese Bande ist gewöhnlich sehr stark und läßt sich auch durch Desorption bei 150°C nicht entfernen. Diese CH_3 -Gruppen können einer Oberflächenchemisorptionsverbindung oder aber molekular adsorbiertem Äthanol angehören. Flüssiges Äthanol bzw. Aluminiumäthylat zeigen die asymmetrische CH_3 -Valenzschwingung bei 2970 cm^{-1} bzw. 2965 cm^{-1} als starke Absorptionen. Als zweite, meist viel schwächere Absorption erscheint bei einer Wellenzahl zwischen 2890 cm^{-1} und 2875 cm^{-1} die symmetrische CH_3 -Valenzschwingung. Sie ist nach dem Evakuieren meist nicht mehr zu sehen. Die dritte Infrarotabsorption in dieser Region, bei 2930 cm^{-1} kann der CH_2 "in phase" Valenzschwingung zugeordnet werden. Flüssiges Äthanol zeigt diese Bande bei 2925 cm^{-1} (mittelstark) und bei Aluminiumäthylat erscheint

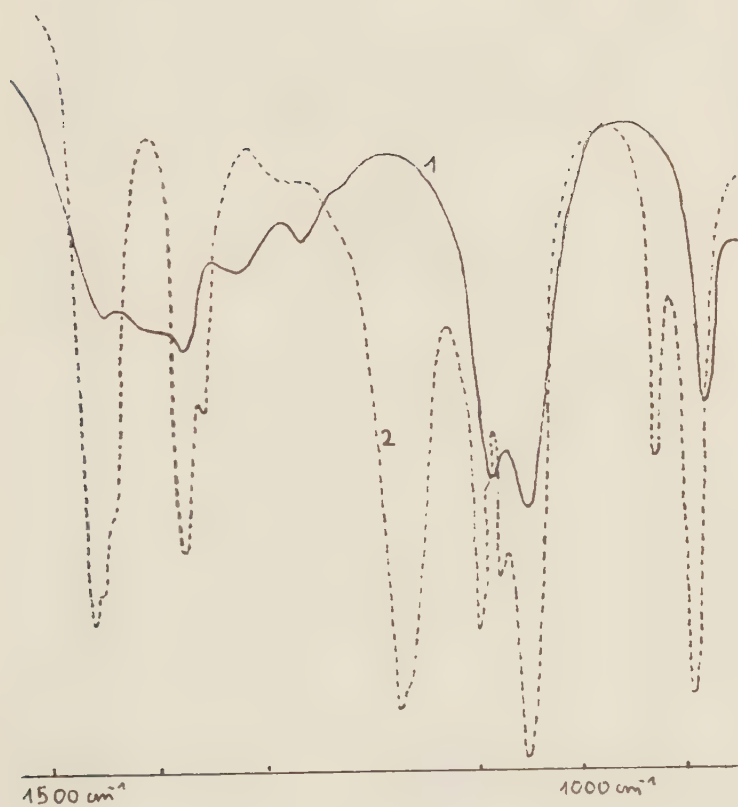


Abb. 10 Infrarotabsorptionsspektren von Äthanol (1) und Aluminiumäthylat (2) im Bereich 900 - 1500 cm^{-1} .

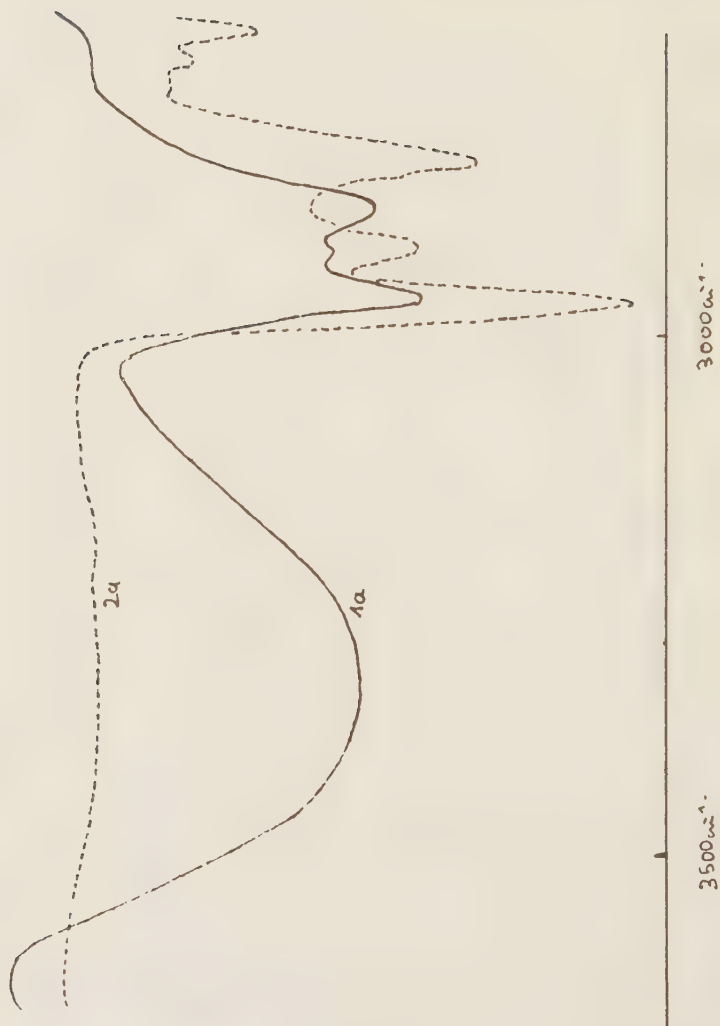


Abb. 10a Infrarotabsorptionsspektren von Äthanol (1a) und Aluminiumäthylat (2a) im Bereich 2700 - 3600 cm^{-1} .

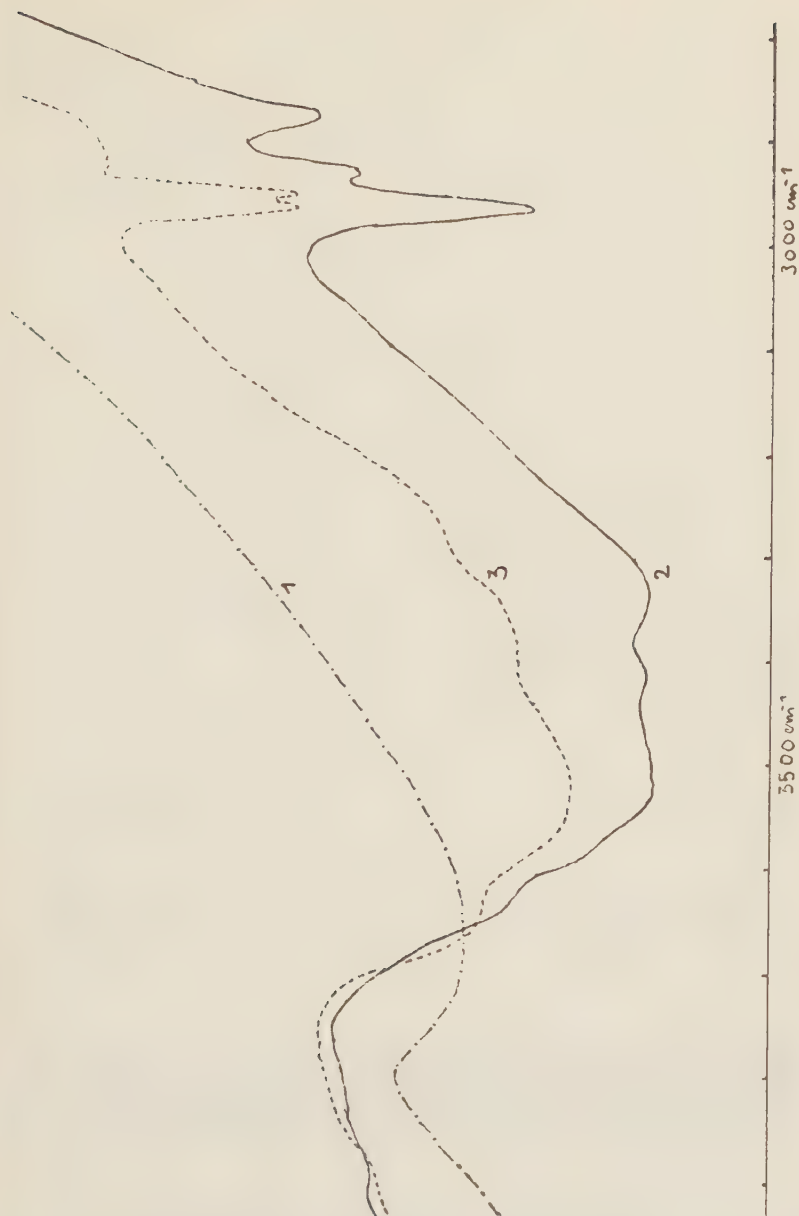


Abb. 11 Infrarotabsorptionsspektren von Aluminiumoxid nach Adsorption von Äthanol bei 100°C (2) und nach anschließender Desorption bei der gleichen Temperatur (3). Reines Aluminiumoxid (1). Wellenzahlbereich: 2800 - 3900 cm^{-1} .

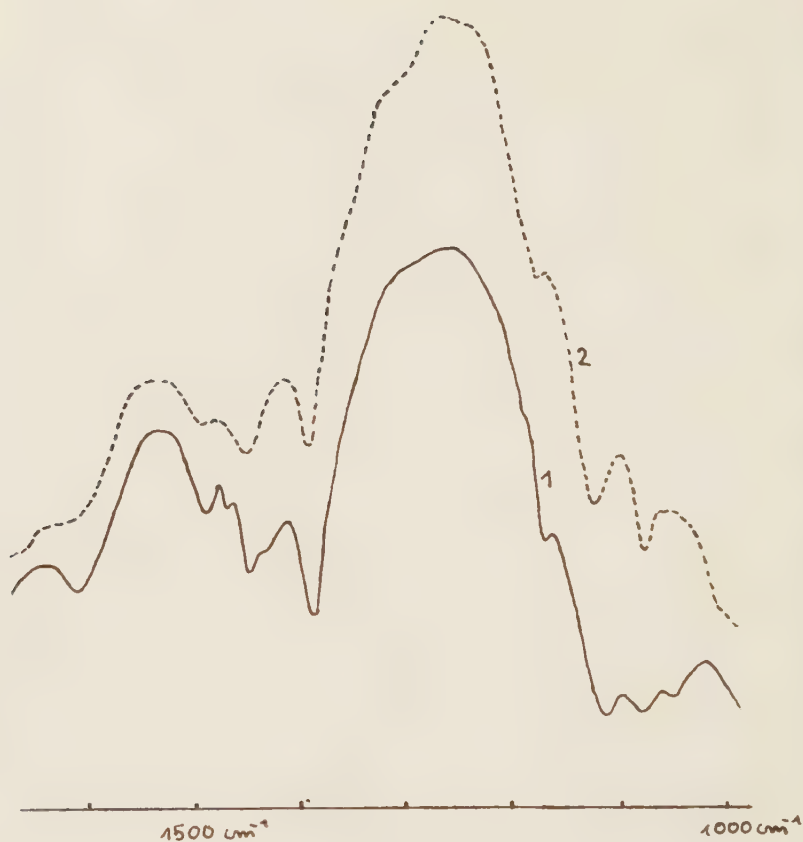


Abb. 12 Infrarotabsorptionsspektren von Aluminiumoxid nach Adsorption von Äthanol bei 100°C (1) und nach anschließender Desorption bei 100°C (2) im Bereich 1000 - 1650 cm^{-1} .

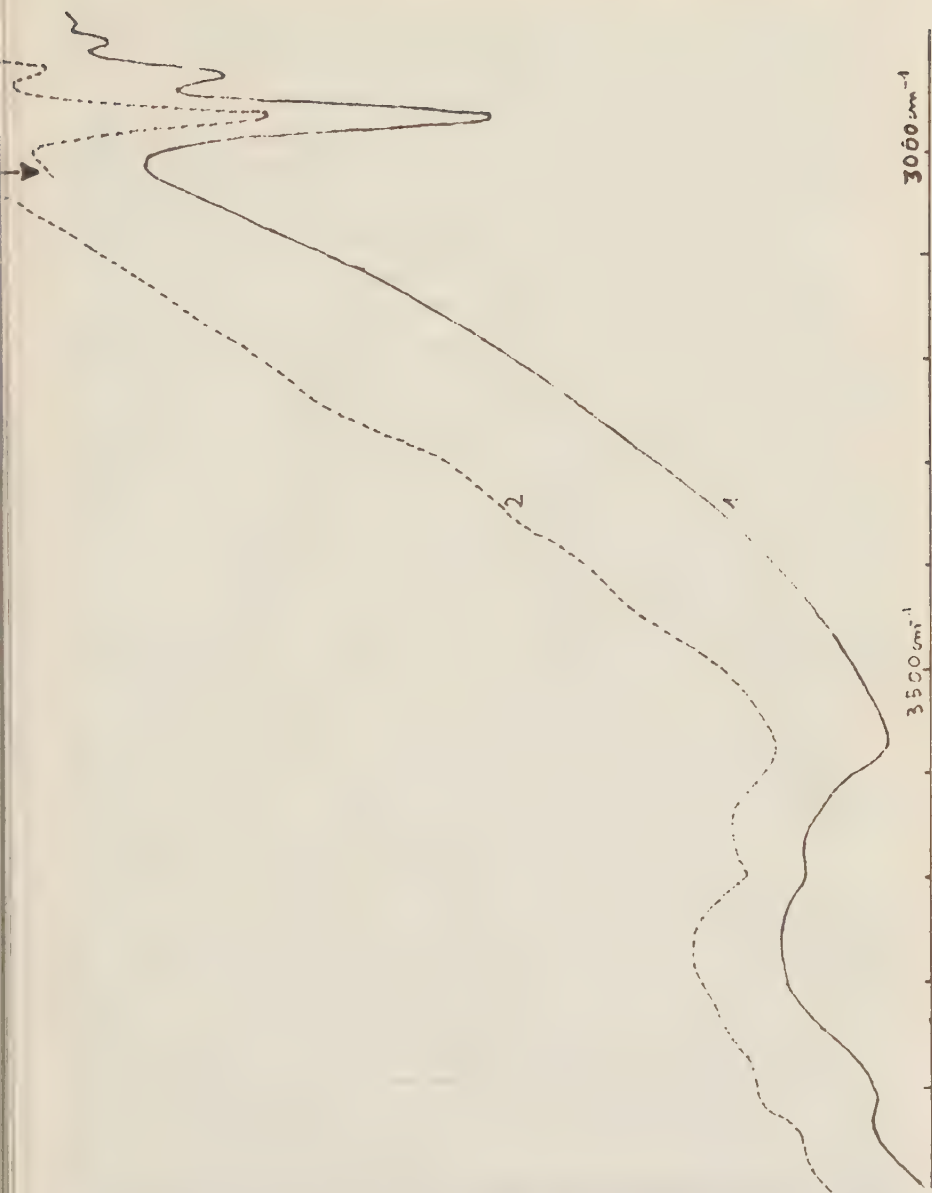


Abb. 13 Infrarotabsorptionsspektren von Aluminiumoxid nach Adsorption von Äthanol bei 150°C (1) und anschließender Desorption bei der gleichen Temperatur (2) im Bereich $2900 - 4000\text{ cm}^{-1}$.

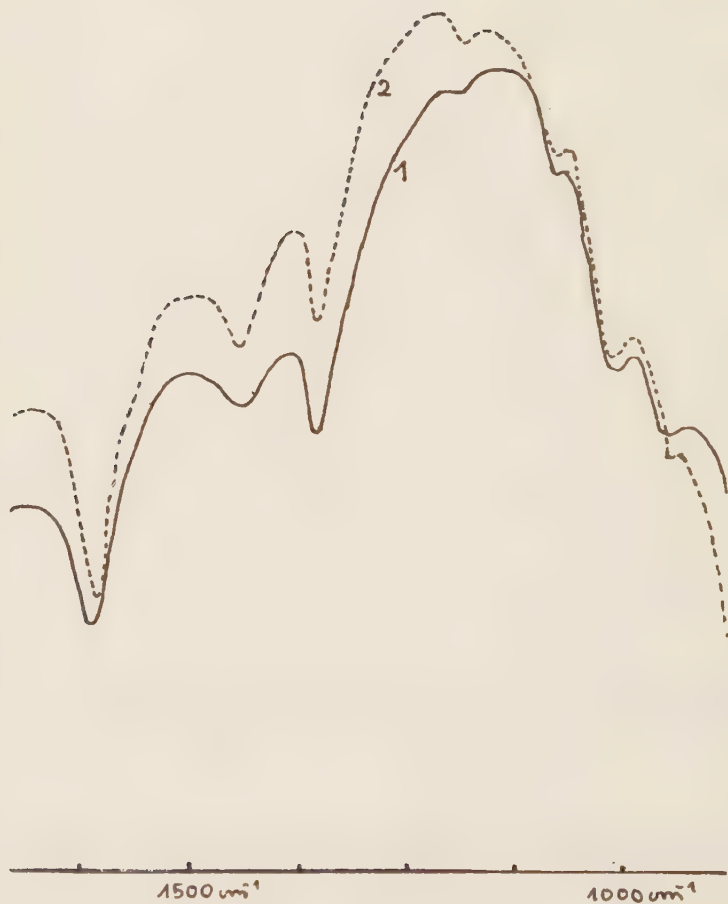


Abb. 14 Infrarotabsorptionsspektren von Aluminiumoxid nach Adsorption von Äthanol bei 150°C (1) und nach anschließender Desorption bei 150°C (2) im Bereich 1000 - 1650 cm^{-1} .

sie bei 2920 cm^{-1} (stark). Diese Bande ist nur manchmal in der Adsorptionsverbindung zu erkennen, bleibt dann auch nach der Desorption noch vorhanden, allerdings nur mehr sehr schwach.

Als nächste Absorption im Spektrum des beladenen Aluminiumoxids tritt eine Bande bei 1590 cm^{-1} auf. Für diese Bande ist Wasser verantwortlich, das bei der Reaktion, besonders bei höheren Adsorptionstemperaturen entstehen kann. Es handelt sich dabei um die H_2O -Scherenschwingung (siehe IV 1c, S. 17).

Als nächste Gruppe von Absorptionen folgen in Richtung kleinerer Wellenzahlen die Banden der CH -Deformationsschwingungen. Das Spektrum des Adsorbats weist hier eine mittelstarke bis starke Bande im Bereich von 1445 cm^{-1} bis 1460 cm^{-1} auf. Dazu kommt eine sehr ausgeprägte, starke Absorption bei 1385 cm^{-1} , die an Intensität die zuerst genannte übertrifft. Diese beiden Banden sind unempfindlich gegenüber Temperaturänderungen und bleiben auch nach dem Evakuieren von ungefähr gleicher Intensität. Es sind dies die CH_2 -Deformationsschwingungsbanden und die Bande der asymmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung bei 1450 cm^{-1} , sowie die Absorption der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung bei 1385 cm^{-1} . Im Spektrum von flüssigem Äthanol sind diese Absorptionen bei 1450 cm^{-1} bzw. 1378 cm^{-1} zu beobachten, im Spektrum von Äthylat bei 1475 cm^{-1} bzw. 1383 cm^{-1} . Das Auftreten von nur einer Bande für die CH_2 -Deformationsschwingung und die asymmetrische CH_3 -Deformationsschwingung bei flüssigem Äthanol kommt daher, daß die Banden zu nahe beieinander liegen und deshalb nicht aufgelöst werden (20).

Über die Zuordnung der OH -Deformationsschwingung und der CO -Valenzschwingung bei den Alkoholen herrscht allgemein in der Literatur keine Übereinstimmung (20, 23. u.a.). Wahrscheinlich liegt die CO -Valenzschwingung zwischen 1050 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} , während die OH -Deformationsschwingung in dem Bereich zwischen 1270 cm^{-1} und 1350 cm^{-1} zu liegen scheint. Flüssiges Äthanol besitzt in der Region der CO -Valenzschwingungen zwei Banden, 1050 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} , im Bereich der OH -Deformationsschwingungen zwei mittelstarke Banden bei 1325 cm^{-1} und 1270 cm^{-1} . Das Äthanol dampf spektrum, also das Spektrum von monomolekularem Äthanol, zeigt zwei starke Banden bei 1250 cm^{-1} und 1225 cm^{-1} ,

sowie eine breite, starke Absorption bei 1055 cm^{-1} .

Die OH-Deformationsschwingung und die CO-Valenzschwingung sind empfindlich gegenüber allen Einflüssen auf die Wasserstoffbrückenbindung; außerdem kann die OH-Deformationsschwingung gekoppelt sein mit Deformationsschwingungen benachbarter CH_2 -Gruppen (20). Es gelang deshalb selbst durch Arbeiten mit deuterierten Alkoholen bisher keine eindeutige Zuordnung der OH-Deformationsschwingungsbanden und der CO-Valenzschwingungsbanden.

Gelegentlich erscheinen in den Adsorbatspektren Banden von schwacher bis mittelstarker Intensität, und zwar abwechselnd bei 1330 cm^{-1} oder 1250 cm^{-1} . Diese Absorptionen scheinen primär mit der OH-Deformationsschwingung verknüpft zu sein.

Als weitere Bande zeigt das Spektrum der Adsorptionsverbindung eine Infrarotabsorption bei 1162 cm^{-1} , die immer nur als Schulter, aber trotzdem deutlich erkennbar, auftritt. Da flüssiger Äthylalkohol in dieser Region keine Absorption zeigt, hat hier allein das Alkoxid eine starke Bande, und zwar bei 1173 cm^{-1} . Diese Bande erscheint schon bei 50°C Adsorptionstemperatur im Spektrum des Adsorbats. Die Zuordnung dieser Bande ist unbekannt, trotzdem ist sie von Bedeutung für die Bestimmung der alkoxidartigen Chemisorptionsverbindung an der Aluminiumoxidoberfläche.

Wesentlich stärker treten die folgenden Absorptionsbanden des Adsorbats in Erscheinung. (Diese Banden liegen im Bereich der CO-Valenzschwingungen. Aus den oben schon dargelegten Gründen wird hier jedoch auf eine Zuordnung dieser Banden verzichtet.) Die stärkste liegt zwischen 1100 cm^{-1} und 1115 cm^{-1} , die beiden anderen, - sie sind vor der Desorption etwa gleich stark - befinden sich bei 1070 cm^{-1} und zwischen 1045 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} . Die zuletzt genannte ist in ihrer Intensität besonders temperaturempfindlich, bei Desorption verschwindet sie weitgehend.

Allein das Spektrum des Alkoxids zeigt bei 1100 cm^{-1} eine starke Bande, die übrigen Banden (1080 cm^{-1} , 1050 cm^{-1}) finden sich in den Spektren des flüssigen Alkohols und des Alkoxids. Dampfförmiges, also monomolekulares Äthanol hat bei 1055 cm^{-1} eine starke breite Absorption.

Die im Spektrum des Adsorbats bei 1100 cm^{-1} auftretende

Bande kann also einer alkoxidähnlichen Oberflächenstruktur zugeschrieben werden. Die Absorption bei 1070 cm^{-1} kann der Bande bei 1080 cm^{-1} des Äthylatspektrums entsprechen, trotzdem ist jedoch nicht auszuschließen, daß auch Schwingungen restlicher, über Wasserstoffbrücken adsorbierter Alkohalmoleküle an dieser Absorption Anteil haben, und diese Bande somit teilweise der 1080 cm^{-1} Bande aus dem flüssigen Äthanol entspricht. Die Banden zwischen 1040 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} im Adsorbat sind leicht entfernbar, sie müssen deshalb locker gebundenem flüssigen Alkohol zugeschrieben werden. Die Chemisorptionsverbindung besitzt daher im Gegensatz zum Alkoxid bei 1050 cm^{-1} keine Bande.

Auch mehrstündiges Evakuieren verringert die Intensität der Banden des Adsorbats - ausgenommen natürlich die OH-Valenzschwingungsbande und die Bande bei 1045 cm^{-1} - nicht mehr wesentlich. Wir haben es deshalb tatsächlich mit einer Chemisorptionsverbindung an der Aluminiumoxid-Oberfläche zu tun. Der Vergleich mit dem Aluminiumäthylatspektrum ergibt Übereinstimmung der Banden, mit Ausnahme der bei 1045 cm^{-1} . Deren Fehlen erklärt Greenler (7) damit, daß drei OCH_2CH_3 -Gruppen des Aluminiumäthylats einer oder höchstens zwei solcher Gruppen der Oberflächenverbindung gegenüberstehen.

Boreskov und Mitarbeiter (11), Babuschkin und Mitarbeiter (9,10), Greenler (7) und Treibmann und Simon (8) finden ebenfalls eine Oberflächenverbindung mit Alkoxidstruktur. Die Werte der Wellenzahlen der einzelnen Banden des Adsorbats differieren bei den zitierten Autoren nur geringfügig. Eine Zusammenstellung dieser Werte findet sich bei Treibmann und Simon (8). In der Frage jedoch, bei welcher Temperatur der über Wasserstoffbrücken adsorbierte Alkohol vollständig desorbiert werden kann, gibt es unterschiedliche Auffassungen. Boreskov und Mitarbeiter (11) sind der Ansicht, daß der locker gebundene Alkohol erst bei 170°C desorbiert; auch Babuschkin und Mitarbeiter (10) finden noch bei höheren Temperaturen physikalisch adsorbiertes Äthanol. Greenler (7) und Treibmann und Simon (8) dagegen stellen schon nach Evakuieren bei Zimmertemperatur keinen über Wasserstoffbrücken adsorbierten Alkohol mehr fest. Diese Diskrepanzen sind wahrscheinlich auf

die Schwierigkeit der Zuordnung verschiedener Banden bei den Alkoholen, wie der OH-Deformationsschwingungsbande, zurückzuführen, vor allem da keiner der hier zitierten Autoren bei der Diskussion des physikalisch adsorbierten Alkohols die OH-Valenzschwingungsbande und deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigt hat. Die Beobachtung dieser Bande ergibt, daß bei 150°C noch über Wasserstoffbrücken adsorbierter Alkohol vorhanden ist.

Greenler (7) und Treibmann und Simon (8) fanden bei Adsorptionstemperaturen von über 160°C eine zweite Chemisorptionsverbindung mit Acetatstruktur. Zur Identifizierung standen zwei Banden zur Verfügung, zwischen 1570 cm⁻¹ und 1590 cm⁻¹ eine starke und bei 1460 cm⁻¹ eine schwache. Genau im gleichen Wellenzahlbereich jedoch liegen die Wasserscherenschwingungen und die CH-Deformationsschwingungen. Bei Adsorptionstemperaturen um 150°C ist die Dehydratisierungsreaktion bereits im Gange. Das dabei entstehende Wasser lassen Greenler und Treibmann und Simon außer acht. Als weiterer Einwand gegen die Bildung einer Acetatstruktur bei den relativ niedrigen Adsorptionstemperaturen in der vorliegenden Arbeit mag gelten, daß auch bei Isopropanol (8) und bei tert. Butanol zwei Banden bei 1590 cm⁻¹ und 1460 cm⁻¹ im Adsorbat erscheinen. Bei diesen beiden Alkoholen jedoch ist die Bildung einer solchen Struktur nur unter Aufspaltung der Kohlenstoffkette denkbar. Bei hohen Adsorptionstemperaturen (>200°C) kann eine acetatartige Oberflächenstruktur durch die vorliegenden Ergebnisse jedoch nicht ausgeschlossen werden.

4. Adsorption von tert. Butanol.

Bei Adsorptionstemperaturen von 100°C und 150°C erscheint im Spektrum des Adsorbats (Abb. 16, 17 und 18, und Tab. 6 und 7) eine breite Bande bei 3500 cm⁻¹ bis 3400 cm⁻¹. Flüssiges tert. Butanol zeigt die OH-Valenzschwingungsbande bei 3360 cm⁻¹. Es liegt auch hier zunächst über starke Wasserstoffbrücken adsorbierter Alkohol vor. Durch Evakuieren wird der langwellige Teil der Bande abgetragen, sie wird schlanker, ihr Maximum liegt dann bei ca. 3500 cm⁻¹.

tert. But. flüss.	tert. Butanol dampf.	Al. tert. Butylat.
3670 schw		
3360 s, breit		
2982 s	2980 s	2970 s
		2920 s
		2895 s
2870 m		2860 s
	1660 s	
1470 s	1465 m	1460 s
1380-1360s, breit.	1370 s	1380 s
	1325 s	1370 s
	1255 m	1260 m
1235 schw	1215 s	1225 s
1205 s		1210 s
	1140 s	1180 m
		1080 s
		1050 s
1020 m-s	1020 m-s	1020 m

Tab.6 Bandenwerte der Vergleichsspektren von flüssigem und dampfförmigem tert. Butanol und Aluminium-tert.-Butylat in cm^{-1} .

100°C ads.	100°C des.	150°C ads.	150°C des. .
3770 schw	3760 m		
3500-3400 s, breit	3475 s	3500-3300s	
2965 s	2960 s	2970 m	
2870 schw			
1600 schw	1597 m	1600 m	1595 m
1478 m	1470 schw	1470 m	1470 schw
1380 m	1390 schw	1380 m	1380 schw
1364 s	1365 schw	1360 s	1360 schw
			1230 schw
1208 s	1215 m, breit	1205 s	1205 schw

Tab.7 Adsorption von tert. Butanol an Aluminiumoxid: Bandenwerte in cm^{-1} .

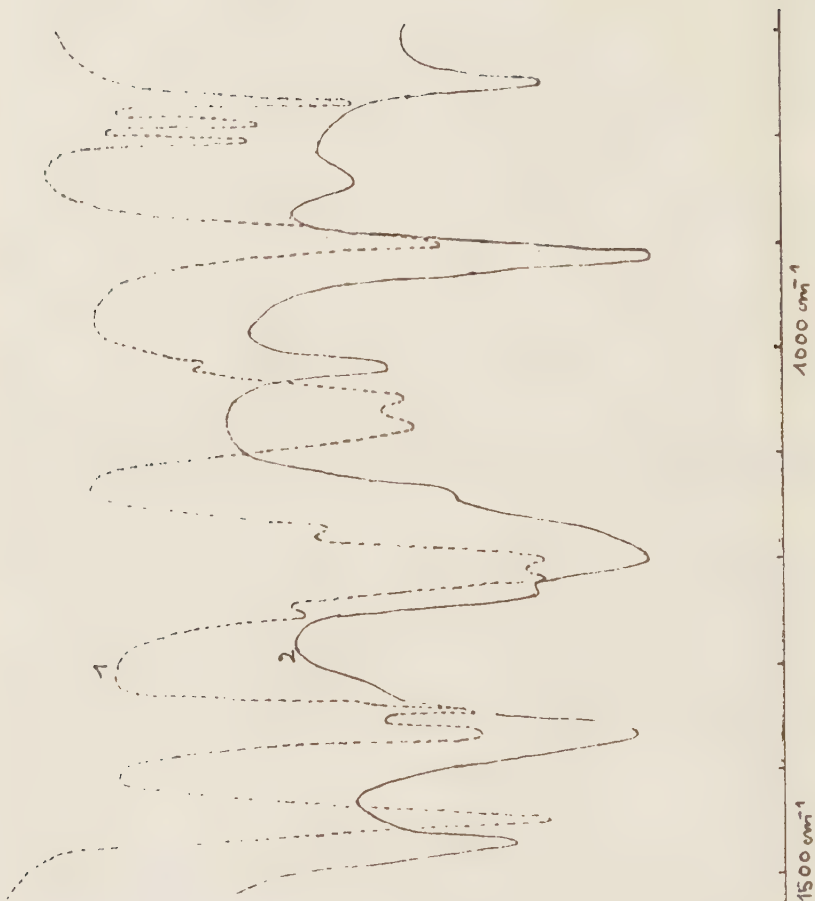


Abb. 16 Infrarotabsorptionsspektren von tert. Butanol (1) und Aluminium-tert.-Butylat (2) im Bereich 700 - 1500 cm^{-1} .

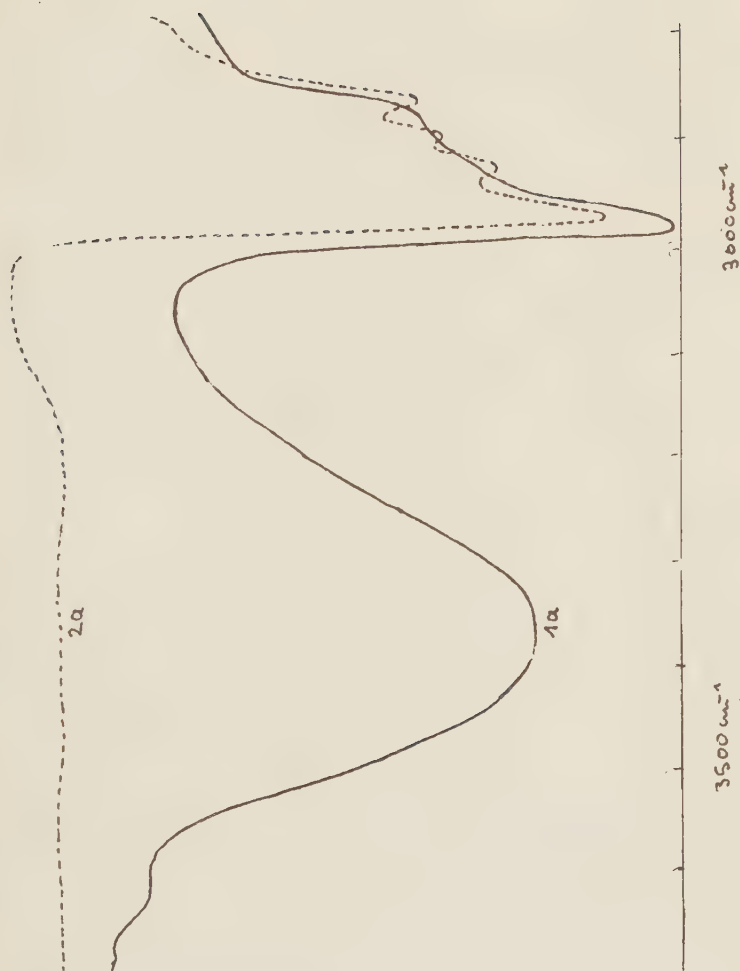


Abb. 16a Infrarotabsorptionsspektren von tert. Butanol (1a) und Aluminium-tert.-Butylat (2a) im Bereich 2800 - 3700 cm^{-1} .

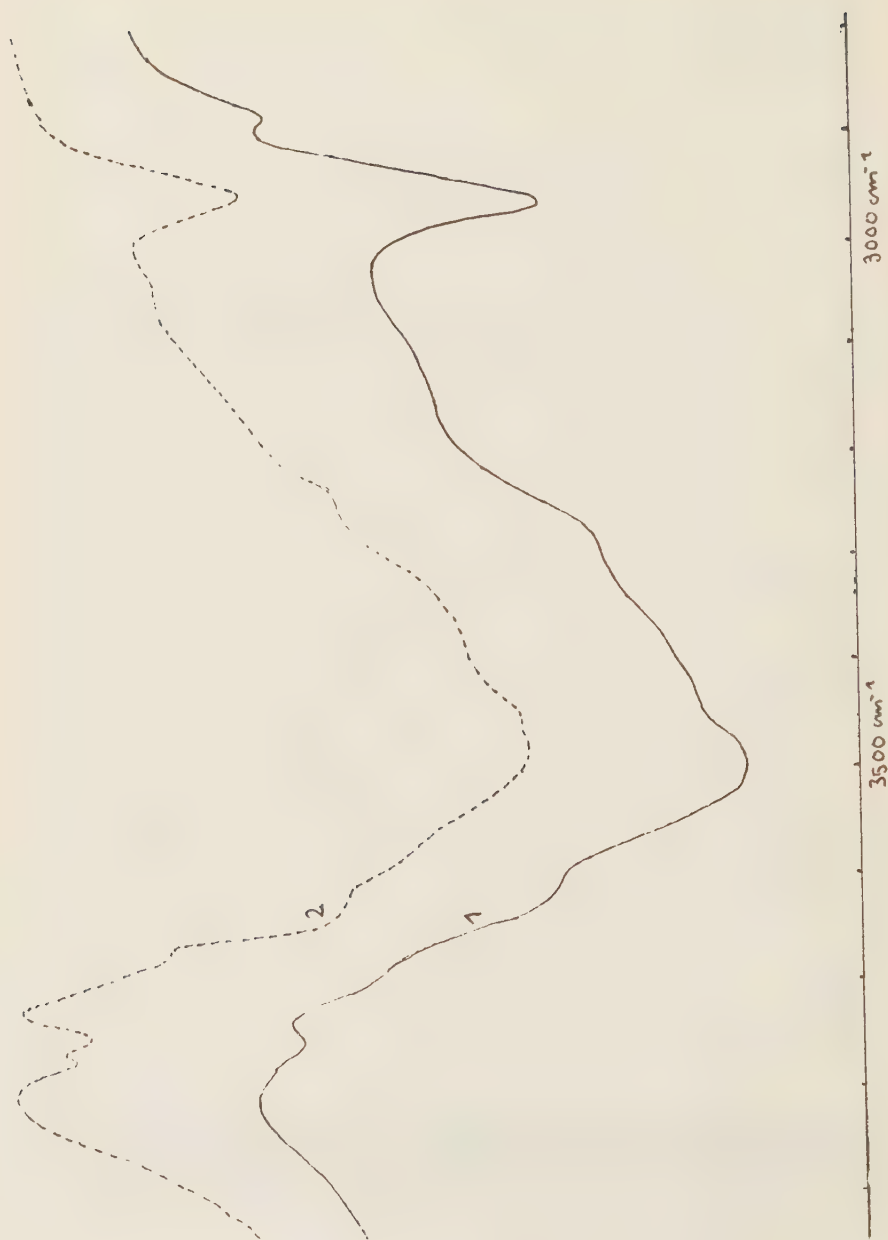


Abb. 17 Infrarotabsorptionsspektren von Aluminiumoxid nach Adsorption von tert. Butanol bei 100°C (1) und nach anschließender Desorption bei der gleichen Temperatur (2) im Bereich 2800 - 3900 cm^{-1} .

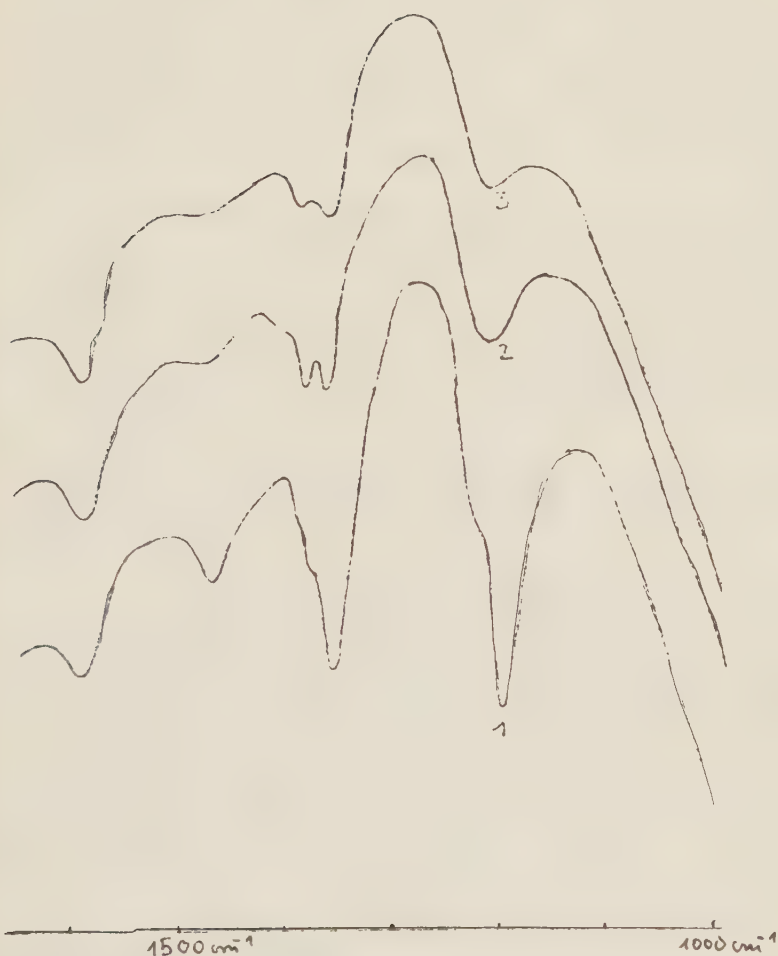


Abb. 18 Infrarotabsorptionsspektren von Aluminiumoxid nach Adsorption von tert. Butanol bei 100°C (1) und nach anschließender Desorption bei 100°C (2), (3) im Bereich 1000 - 1650 cm^{-1} .

Die Wellenzahl der OH-Valenzschwingungsbande liegt im selben Bereich, in dem die Wellenzahlen der OH-Valenzschwingungen zyklisch dimer assoziierten Alkohols liegen (14). Die Bindung des tert. Butanols findet also wie im Fall des Äthanols als Adsorption über zwei gewinkelte Wasserstoffbrücken statt. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da die CH_3 -Gruppen des tert. Butanols eine Annäherung an die Katalysatoroberfläche bei der Adsorption behindern und somit nicht lineare, schwächere Wasserstoffbrücken aus sterischen Gründen leichter gebildet werden können.

Im Bereich der CH-Valenzschwingungen zeigt das Adsorbat nur die asymmetrische CH_3 -Valenzschwingung, die in einem Wellenzahlbereich von 2960 cm^{-1} bis 2970 cm^{-1} gefunden wird. Die Analyse von flüssigem und dampfförmigem tertiären Butanol ergibt diese Schwingung bei 2980 cm^{-1} . Im Spektrum von Aluminium-tert.-Butylat wird sie bei 2970 cm^{-1} gefunden. (Nur manchmal ist auch die symmetrische CH_3 -Valenzschwingung bei 2870 cm^{-1} als äußerst schwache Bande im Spektrum der Adsorptionsverbindung zu sehen). Die Scherenschwingung des Wassers bei 1590 cm^{-1} erscheint erst bei höheren Adsorptionstemperaturen, als dies bei der Äthanoladsorption der Fall war. Sie bleibt auch hier nach dem Evakuieren etwa gleich stark.

Die CH-Deformationsschwingungen sind im Adsorbat an einer Bande bei 1470 cm^{-1} zu erkennen. Für diese Bande sind die asymmetrischen CH_3 -Deformationsschwingungen und die CH_2 -Deformationsschwingungen verantwortlich. (Nach Bellamy (20) werden diese beiden Schwingungsbanden selten getrennt). In den Spektren des flüssigen, bzw. dampfförmigen tert. Butanols liegt diese Bande bei 1470 cm^{-1} , bzw. 1465 cm^{-1} . Die Spektralaufnahme von Aluminium-tert. Butylat schließlich ergibt für die CH_2 - und CH_3 -Deformationsschwingungen eine Bande bei 1460 cm^{-1} . Die symmetrische CH_3 -Deformationsschwingung wird im Spektrum des adsorbierten tert. Butanols bei 1360 cm^{-1} gefunden. Bei Verringerung ihrer Intensität durch Temperaturerhöhung oder Desorption erweist sie sich als Doppelbande mit maximaler Absorption bei 1365 cm^{-1} und 1385 cm^{-1} . Im Spektrum des flüssigen tert. Butanols liegt die Bande der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwin-

gung etwas verbreitert bei 1360 cm^{-1} bis 1380 cm^{-1} , im Spektrum des dampfförmigen tert. Butanols bei 1370 cm^{-1} . Die nach Bellamy (20) zu erwartende Aufspaltung dieser Bande ergibt sich erst im Spektrum von Aluminium-tert.-Butylat, wo eine dreifache Bande mit Maxima bei 1380 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} und 1353 cm^{-1} vorliegt. (Wobei 1380 cm^{-1} die schwächste, 1360 cm^{-1} die stärkste ist.)

Die letzte und wohl stärkste Bande in der Adsorptionsverbindung erscheint in einem Bereich von 1205 cm^{-1} bis 1210 cm^{-1} . Ihre Zuordnung ist umstritten, trotzdem scheint diese Bande primär mit der CO-Valenzschwingung verknüpft zu sein. Im gleichen Bereich finden sich auch bei flüssigem tert. Butanol (1205 cm^{-1} eine starke mit Schulter bei 1235 cm^{-1}) und bei dampfförmigem tert. Butanol (1215 cm^{-1} eine starke und bei 1255 cm^{-1} eine mittelstarke) Banden. Aluminium-tert.-Butylat weist hier eine Bandenkombination auf; (Schulter bei 1260 cm^{-1} , starke Bande bei 1225 cm^{-1} , eine starke Bande bei 1210 cm^{-1} und schließlich eine Schulter bei 1180 cm^{-1}).

Die sehr starken Banden aus dem Spektrum des Aluminium-tert.-Butylats bei 1080 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} und 1020 cm^{-1} fehlen im Spektrum des Adsorbats.

Bei gleicher Desorptionsdauer und gleicher Temperatur wurden die Banden des adsorbierten tert. Butanols wesentlich stärker in ihrer Intensität geschwächt, als die Banden des adsorbierten Äthanol. Wie sich jedoch aus gravimetrischen Messungen (24) ergeben hat, ist auch bei tert. Butanol eine gewisse irreversible Adsorption anzunehmen.

Das Fehlen der Alkoxidbanden im Adsorbat, sowie die im Vergleich zum Äthanol leichte Desorbierbarkeit zeigen, daß tert. Butanol nur molekular adsorbiert wird.

5. Adsorption von Isobutylen.

Schließlich sei kurz noch folgendes über die Adsorption von Isobutylen gesagt: Die Spektralanalyse des Adsorbats ergab die gleichen Bandenwerte wie bei der Adsorption von tert. Butanol, die OH-Banden ausgenommen. Lediglich die in der

Adsorptionsverbindung von tert. Butanol bei 1205 cm^{-1} gefundene Bande fehlte, und es erschien hier eine andere, schwächere Bande bei 1235 cm^{-1} . Adsorbiertes Isobutylen war ebenso leicht desorbierbar wie adsorbiertes tert. Butanol.

V. Beziehungen zu kinetisch katalytischen Untersuchungen.

Die Adsorption von Äthanol an Aluminiumoxid führt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren (7,8,9,10,11) zu einer alkoxidartigen Oberflächenverbindung.

Diese Verbindung hielt auch bei 150°C der Desorption stand, während schon bei viel niedrigeren Temperaturen eine zweite Komponente aus der adsorbierten Phase durch Evakuieren wesentlich leichter desorbiert werden konnte. Diese zweite Komponente besteht aus über Wasserstoffbrücken adsorbiertem molekularen Äthanol. Aus dem Verhalten der OH-Valenzschwingungsbande muß geschlossen werden, daß diejenigen Adsorptionsstrukturen, in denen die Alkoholmoleküle über nicht lineare Wasserstoffbrücken an die Oberfläche des Aluminiumoxids gebunden sind, bei höheren Temperaturen energetisch bevorzugt sind. Eine Bindung des Alkoholmoleküls an die Oberfläche, wie in Abb. 15 gezeigt wird, muß hierbei angenommen werden. Es ist infrarotspektroskopisch nicht zu unterscheiden, wie im einzelnen das Oberflächenalkoxid gebildet wird. Es könnte durch Bindung des Alkylrestes an ein Sauerstoffion der Oberfläche entstehen, wobei die OH-Gruppe des Alkoholmoleküls eine Sauerstofflücke der Oxidoberfläche ausfüllen könnte. Das Oberflächenalkoxid könnte aber auch durch Bindung der RO-Gruppe an ein koordinativ ungesättigtes Aluminiumion gebildet werden, in diesem Fall könnte sich das Proton des Alkoholmoleküls an ein Sauerstoffion der Aluminiumoxidoberfläche anlagern.

Treibmann und Simon (8) glauben in dem Verschwinden von Oberflächen OD-Gruppen sofort nach der Adsorption von Isopropanol einen Anhaltspunkt dafür zu erkennen, daß die Alkoholatbildung durch Reaktion eines Alkoholmoleküls mit einer Oberflächen-OH-gruppe unter Wasserabspaltung vor sich geht.

In der adsorbierten Phase von tert. Butanol wurde lediglich über Doppelbrücken gebundener molekularer Alkohol gefunden. Eine Chemisorptionsverbindung an der Aluminiumoxidoberfläche konnte nicht nachgewiesen werden. Trotzdem ist eine solche Zwischenverbindung von äußerst kurzer Lebensdauer für tert. Butanol nicht von vornherein gänzlich auszuschließen. Es kann aber aus den experimentellen Ergebnissen der Reaktionskinetik an mit Pyridin vergifteten Aluminiumoxidkatalysatoren gefolgert werden, daß die Aluminiumionen nicht an der Olefinbildung als aktive Zentren teilhaben (1).

Die dissoziative Chemisorption von Wasser im untersuchten Temperaturintervall von 20°C bis 150°C ist sehr wahrscheinlich, konnte aber experimentell nicht nachgewiesen werden. Treibmann und Simon (8) folgern aus der Verdrängung von Alkoxid aus der Oberfläche durch Wasser, daß dieses schon bei Zimmertemperatur an Zentren vom Lewistyp chemisorbiert wird. Einschränkend sei hierzu jedoch bemerkt, daß ein Wasserüberschuß an der Oberfläche zur Rückbildung von Alkohol aus dem Alkoxid führen kann. Auch Peri (6) nimmt an, daß Wasser zu einem gewissen Teil schon bei 100°C chemisorbiert wird.

Daß Wasser andererseits auch über Wasserstoffbrücken an die Oberfläche gebunden wird, hat sich aus der Beobachtung der OH-Valenzschwingungsbande, ganz besonders aber aus der Beobachtung der Wasserscherenschwingungsbande mit Sicherheit ergeben. Hierbei scheint bei geringer Wasserkonzentration und höherer Temperatur (150°C) eine Adsorptionsstruktur an der Oberfläche bevorzugt aufzutreten, die eine verhältnismäßig ungestörte Schwingung des adsorbierten Wassermoleküls zuläßt (vgl. Abb. 5)

Es ist nun zu prüfen, inwieweit der Befund aus den infrarotspektroskopischen Messungen in Einklang mit dem in Teil I skizzierten Reaktionsablauf steht. Die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche für die Ätherbildung und die Olefinbildung in der Form:

$$\frac{r_o}{r} = 1 + \frac{b p_w}{\sqrt{p_A}}$$

dargestellt werden kann (1,3), kann auf folgende Weise inter-

pretiert werden:

In der bimolekularen Reaktion der Ätherbildung aus Äthanol, die nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus in der adsorbierten Phase abläuft, können als Reaktionspartner ein Oberflächenaluminat und ein an zwei Adsorptionszentren der Oberfläche gebundenes Alkoholmolekül angesehen werden. Mit der Zweipunktadsorption ergibt sich eine Deutung der Wurzel, unter welcher der Alkoholpartialdruck p_A in der Gleichung (I) erscheint (3).

Infrarotspektroskopisch ist tatsächlich nachweisbar, daß unter Temperaturbedingungen der Ätherbildung über Doppelbrücken an zwei Oberflächenzentren adsorbierte Äthanolmoleküle auftreten (vgl. Abb. 15), womit die Annahme einer Zweipunktadsorption gerechtfertigt scheint.

Die Konzentration des zweiten Reaktionspartners, des Oberflächen-Aluminiumäthylats fehlt in der Gleichung (I). Infolge der Stabilität des Oberflächenaluminats stellt sich möglicherweise die Gleichgewichtskonzentration des Aluminats sehr schnell und unabhängig vom Äthanolampfdruck ein. Sie ist somit als Konstante zu betrachten.

Die Infrarotspektroalanalyse der adsorbierten Phase hat also die Existenz einer Zwischenverbindung endlicher Lebensdauer mit Alkoxidstruktur für die Äthanoladsorption ergeben, wie sie früher von Knözinger (1,3) postuliert worden war.

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie konnte bei der Adsorption von tert. Butanol über Doppelbrücken adsorbierter Alkohol festgestellt werden, eine Tatsache, die die Deutung der Wurzel in Gleichung (I) auch für tert. Butanol durch Zweipunktadsorption sinnvoll erscheinen läßt.

Eine Zusammenstellung der wesentlichen Unterschiede in der Ätherbildung und der Olefinbildung umfaßt folgende drei Punkte:

1. Die Reaktion der Ätherbildung verläuft unter Auftreten einer Zwischenverbindung endlicher Lebensdauer mit Alkoholatstruktur, während bei der Olefinbildung eine solche Zwischenverbindung nicht nachgewiesen werden kann.

2. Nur bei der Ätherbildung sind Aluminiumionen als aktive Zentren an der Reaktion beteiligt (1).

3. Aluminium-tert.-Butylat ist thermisch wesentlich instabiler als Aluminiumäthylat (25). Das Vermögen des Aluminiumoxids Äther zu bilden muß deshalb mit der Möglichkeit der Bildung einer stabilen, alkoxidartigen Zwischenverbindung in Zusammenhang gebracht werden.

Das Glied, das in Gleichung (I) die Wasserhemmung ausdrückt, enthält den Wasserpartialdruck p_w linear. Es muß deshalb Adsorption bzw. Chemisorption des Wassermoleküls an nur einem Adsorptionszentrum angenommen werden. Da die Alkoholatkonzentration nicht in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, kommen für das die Reaktion hemmende Wasser nur Adsorptionszentren in Frage, die auch der Zweipunktadsorption von Alkohol dienen, - also Sauerstoffionen oder Hydroxylgruppen der Oberfläche. Es kommt eine molekulare Adsorption des H_2O über eine passive Wasserstoffbrücke (vgl. Abb. 5) an eine Oberflächenhydroxylgruppe in Betracht. Dabei wird nur ein Adsorptionszentrum beansprucht.

VI. Zusammenfassung.

Nach dem Bau einer speziell für die infrarotspektroskopische Untersuchung von pulverförmigen Festkörpern geeignete Küvette konnte die adsorbierte Phase an δ -Aluminiumoxid temperaturabhängig beobachtet werden. Im Fall der Äthanoladsorption treten als Adsorptionsstrukturen über zwei gewinkelte Wasserstoffbrücken adsorbierter Alkohol und ein Oberflächen-Alkoxid auf. Wasser, das als Reaktionsprodukt bei der katalytischen Dehydratisierung entsteht, wird bei kleinen Oberflächenkonzentrationen über passive Wasserstoffbrücken monomolekular adsorbiert, während das zweite Reaktionsprodukt Äther sich leicht desorbieren läßt. Bei der Adsorption von tert. Butanol wurden nur über Doppelbrücken adsorbierte Moleküle gefunden. Die Ätherbildung beruht also auf der Fähigkeit des Alkohols bei der Adsorption eine stabile, alkoxidartige Zwischenverbindung endlicher Lebensdauer zu bilden.

VII. Literaturverzeichnis.

- 1 H.Knözinger, Habilitationsschrift, Universität
München (1967)
- 2 H.Knözinger, R.Köhne, J.Catalysis 5 (1966) 264
- 3 H.Knözinger, Z. phys. Chem. N.F. 48 (1966)
- 4 H.Knözinger, E.Reß, Z.phys.Chem. N.F.54 (1967)
- 5 H.Knözinger, H.Bühl, Ber.Bunsenges. phys. Chem.
71 (1967) 73
- 6 J.B.Peri, J. phys. Chem. 69 (1965) 220
- 7 R.G.Greenler, J. chem. Phys. 37 (1962) 2094
- 8 D.Treibmann, A.Simon, Ber.Bunsenges.phys. Chem.
70 (1966) 562
- 9 A.A.Babuschkin, A.V.Uvarov, L.A.Ignateva, Materia-
lien des X.Allunionskongresses über Spektroskopie
(1957) S.161
10. . . . A.A.Babuschkin, A.V.Uvarov, Ber.Akad.Wiss.UdSSR
110 (1956) 581
11. . . . G.K.Boreskov, Yu.M.Shtshekotshichin, A.D.Makarov,
V.M.Filimonov, Ber.Akad.Wiss. UdSSR 156 (1964) 901
12. . . . J.B.Peri, J. phys. Chem. 69 (1965) 211
13. . . . M.van Thiel, E.W.Becker, G.C.Pimentel, J.chem.Phys.
27 (1957) 486
14. . . . M.van Thiel, E.W.Becker, G.C.Pimentel, J.chem.Phys.
27 (1957) 95
15. . . . W.Brügel, Einf. in die Ultrarotspektroskopie,
3. Auflage, D.Steinkopff, Darmstadt (1962)
16. . . . R.Fichtner, Helv. Phys. Acta 19 (1946) 21
17. . . . W.Luck, Ber. Bunsenges. phys.Chem.69 (1965) 626
18. . . . R.M.Badger, J. chem. Phys. 8 (1940) 288
19. . . . G.Herzberg, Molecular Spektren and Molecular
Structure Bd.2 I.R. and Raman Spectra of Polyatomic
Molecules, D.Van Nostrand Comp.Inc., New York (1960)
20. . . . L.J.Bellamy, The I.R.Spectra of Complex Molecules
2. Aufl. Methuen & Co LTD, London, (1958)
21. . . . W.Luck, Naturwiss. 52 (1965) 25
22. . . . L.P.Kuhn, J.Am. Chem. Soc. 74 (1952) 2492

- 23. . . . J.R.Quinan, S.E.Wiberley, Anal.Chem.26 (1954) 1762
- 24. . . . H.Stolz, Diplomarbeit, Universität München (1967)
- 25. . . . D.C.Bradley, aus F.A.Cotton, Progress in Inorganic
Chemistry, Vol.II, Interscience Publishers, Inc.,
New York (1960)

Am 19.9.1936 wurde ich als Sohn des damaligen Studienassessors Fritz Reß und seiner Frau Gertrud Reß, geb. Mager, in München geboren. Ab 1942 besuchte ich die Volksschule zunächst in Würzburg, später, nach dem Verlust unserer Wohnung durch Kriegseinwirkung, in Steinwiesen bei Kronach. 1946 kam ich an die Volksschule Günzlhofen im Landkreis Fürstenfeldbruck. Im Sommer 1946 bestand ich am Theresien-gymnasium in München die Aufnahmeprüfung, konnte aber in-folge von Wohnungsschwierigkeiten erst 1947 in das huma-nistische Gymnasium Burghausen eintreten, wo ich aus dem-selben Grunde nur drei Monate bleiben konnte. Im Frühjahr 1949 trat ich nach einer Aufnahmeprüfung in die zweite Klasse des humanistischen Gymnasiums München-Pasing ein. An dieser Schule legte ich 1956 die Reifeprüfung ab.

Vom Wintersemester 1956/57 an war ich an der Universi-tät München immatrikuliert. Ich schloß mein Studium mit der Diplomprüfung für Physik ab.

Seit 1958 bin ich verheiratet. Von meinen beiden Söhnen verstarb der ältere.

Im Sommer 1965 begann ich mit der Durchführung meiner Promotionsarbeit am physikalisch-chemischen Institut der Universität München.

